



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE





II * 57

DIE ORGANISCHEN GESCHMACKSSTOFFE

VON

DR. GEORG COHN



BERLIN 1914

FRANZ SIEMENROTH

SW 11, HAFENPLATZ 9

Alle Rechte vorbehalten.
Copyright 1914 by Franz Siemenroth, Berlin.

BIOCHEM.

Abd' 1

GIFT

QD 251
C 69

BIOCHEM.
LIBRARY

Vorwort.

Eine dankbare für Chemiker wie Mediziner gleich reizvolle Aufgabe ist es, den Zusammenhang der Konstitution mit der physiologischen Wirkung der zahlreichen Verbindungen, welche die organische Chemie hergestellt hat, zu erforschen. Vor der Hand auch eine schwierige Aufgabe, weil das Gebiet ein unübersehbar großes, von Tag zu Tag wachsendes ist, und weil zu ersprießlicher Arbeit der Forscher chemische und physiologische Kenntnisse in sich vereinigen muß, eine Anforderung, die im Zeitalter des Spezialistentums schwer zu erfüllen ist.

Die meisten Erfolge hat das altbekannte Gebiet der therapeutisch wirksamen Substanzen zu verzeichnen. In dem Bemühen, gute Heilmittel zu finden, wurden ungezählte Verbindungen dem Organismus einverleibt und das physiologische Verhalten ganzer chemischer Familien zum Teil auf das Gründlichste klargelegt. Die Beziehungen des Geruchs zum inneren Bau der Körper sind dagegen noch recht wenig bekannt, desgleichen die des Geschmackes. Die ersteren sind schon in mehreren Werken erläutert worden. Für die letzteren aber gibt es noch kein Buch, das sie in umfassender Weise beleuchtet, sondern nur einzelne, in chemischen, pharmazeutischen und medizinischen Zeitschriften zerstreute Abhandlungen. Wenn ich mich entschlossen habe, diese Lücke auszufüllen, so geschieht es deshalb, weil ich in einem Zeitraum von reichlich 15 Jahren den Gegenstand verfolgt habe, indem ich das vorhandene Material systematisch sammelte und vielfach durch eigene Beobachtungen zu ergänzen Gelegenheit hatte. Ich entdeckte zwei große interessante Gruppen von Geschmacksstoffen und konnte älteren Süßstofffamilien eine beträchtliche Anzahl neuer Mitglieder zuführen, durch die ihr Charakterbild schärfer herausgearbeitet wird. Eine nicht unerhebliche Menge Experimentalarbeit war hierzu erforderlich. Wenn nun auch die vorliegende Stoffmenge noch relativ gering ist, so genügt sie doch, um eine ganze Reihe augenfälliger und vereinzelt auch versteckter Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Es wurde Kürze, aber auch möglichste Vollständigkeit erstrebt. Ich hoffe, daß wesentliche Lücken nicht vorhanden sind. Die zum großen Teil neuen Verbindungen, deren Geschmack ich selbst geprüft

habe, wurden durch einen * gekennzeichnet. Die Süßstoffe, welche technische oder wirtschaftliche Bedeutung hatten oder noch haben, wurden in einem Anhang ausführlich behandelt. Den übrigen Substanzen habe ich außer der Formel, der Literatur und der Geschmacksangabe noch — je nach der Wichtigkeit mehr oder minder eingehende — Angaben über ihre Darstellung hinzugefügt.

Wie in meinem Buche „Die Riechstoffe“ verträte ich auch in dem vorliegenden die unerschütterliche Überzeugung, daß die physiologischen Eigenschaften von der Konstitution der Verbindungen abhängig sind, und daß es eine der vornehmsten Aufgaben der Naturwissenschaft ist, diesen Zusammenhang klarzulegen.

Fachgenossen, die mich auf Fehler und Mängel aufmerksam machen, bin ich zu Dank verpflichtet.

Berlin, März 1914.

Georg Cohn.

Inhaltsverzeichnis.

Abkürzungen	Seite XII
Einleitung	I

Allgemeiner Teil.

I. Geschichtliche Notizen über die organischen Süßstoffe	8
II. Physiologie des Geschmacks	10
1. Geschmacksorgane	10
2. Geschmacksnerven, Geschmackszentrum	14
3. Funktionieren des Geschmacksapparates	17
4. Geschmacksregung, Geschmacksqualitäten, Sitz des Geschmacks, Geschmacksbezeichnungen	20
5. Die Technik des Schmeckens	36
6. Geschmacksschärfe, Intensität des Geschmacks, Reaktionszeit	41
7. Psychologie des Geschmacks	48
8. Anomalien des Geschmacks	52
8. Betätigung des Geschmacksinns in der Chemie	55
III. Beteiligung der Elemente am Bau von Geschmacks- und speziell Süßstoffen	56
1. Über den Geschmack anorganischer Verbindungen	56
2. Beteiligung der Elemente am Bau organischer Geschmacksstoffe	63
a) Beteiligung des Stickstoffs	64
b) Beteiligung des Schwefels	70
c) Beteiligung der Halogene	71
IV. Zusammenhang von Geschmack und Konstitution	73
1. Analogie des Geschmacks	74
2. Homologie des Geschmacks	78
3. Einfluß der Isomerie auf den Geschmack	84
4. Einfluß der Stereoisomerie auf den Geschmack	93
5. Einfluß der Alkylgruppen auf den Geschmack	98
6. Einfluß der Phenylgruppe auf den Geschmack	101
7. Einfluß der Nitrogruppe auf den Geschmack	102
8. Einfluß der Aminogruppe auf den Geschmack	107
9. Einfluß der Sulfogruppe auf den Geschmack	109
10. Einfluß der Halogene auf den Geschmack	112
11. Einfluß der Methoxylgruppe auf den Geschmack	112
12. Einfluß des Schwefels auf den Geschmack	114
13. Einfluß der Festlegung von Imid- und Hydroxylgruppen auf den Geschmack	114
14. Einfluß des Molekulargewichts auf den Geschmack	116
15. Saphophore Gruppen	117

Spezieller Teil.		Seite
I. Halogenverbindungen		125
1. Halogenkohlenwasserstoffe		127
2. Halogenalkohole und -glykole		132
3. Halogenäther		135
4. Halogenester		137
5. Sonstige Halogenverbindungen		139
II. Nitroverbindungen		140
Aliphatische Nitroverbindungen		140
a) Nitrokohlenwasserstoffe		141
b) Nitroalkohole und -äther		142
c) Nitroisäuren		144
Aromatische Nitroverbindungen		147
1. Mononitroverbindungen		149
a) Nitrokohlenwasserstoffe		149
b) Nitroaminverbindungen		150
c) Nitrophenole		156
d) Nitrophenoläther		159
e) Nitrocarbonsäuren		161
f) Nitrosulfonsäuren		167
2. Dinitroverbindungen		171
a) Dinitrophenole		171
b) Dinitrocarbonsäuren		173
c) Dinitrosulfonsäuren		175
d) Nitramine		176
e) Sonstige Dinitroverbindungen		176
3. Trinitroverbindungen		178
4. Tetranitroverbindungen		183
5. Hexanitroverbindungen		184
III. Alkohole		184
1. Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe		185
a) Alkohole allgemeiner Art		185
b) Alicyclische Alkohole		187
c) Alkoholäther		188
d) Halogenalkohole		189
e) Aldehyd-(Keton-)alkohole		189
f) Aromatische Alkohole		190
2. Verbindungen mit 2 Hydroxylgruppen (Glykole)		193
a) Glykole allgemeiner Art		195
b) Halogenglykole		200
c) Aldehyd-(Keton-)glykole		201
d) Aromatische Glykole		203
3. Verbindungen mit 3 Hydroxylgruppen (Glycerine)		206
Aldehydglycerine		209
4. Verbindungen mit 4 Hydroxylgruppen		211
Aldehydalkohole		214
Cyclische Alkohole		217
5. Verbindungen mit 5 Hydroxylgruppen		218
a) Reine Alkohole		219
b) Aldosen		220
c) Ketosen		223
6. Verbindungen mit 6, 7 und 8 Hydroxylgruppen		224
a) Reine Alkohole		225
b) Aldosen		228

	Seite
7. Höhere Zuckerarten	230
a) Disaccharide	230
b) Trisaccharide	232
c) Tetrasaccharide	233
d) Saccharide von unbekanntem Molekulargewicht	233
8. Polyoxycarbonsäuren und ihre Anhydride (Lactone)	234
9. Stickstoffhaltige Polyhydroxylverbindungen	239
a) Basische Zuckerarten	240
b) Kondensationsprodukte der Zuckerarten mit einfachen Ammoniakderivaten	242
10. Glykoside	243
a) Glykoside der Alkohole	245
b) Glykoside der Phenole	251
c) Sonstige Glykoside bekannter Zuckerarten	257
d) Glykoside unbekannter Natur	263
IV. Phenole	266
1. Phenole mit einer Hydroxylgruppe	269
a) Stickstofffreie Phenole	269
b) Stickstoffhaltige Phenole	274
2. Phenole mit 2 Hydroxylgruppen.	277
3. Phenole mit 3 Hydroxylgruppen	283
4. Phenole mit 4 und 5 Hydroxylgruppen	286
V. Oxime (Nitrolsäuren, Amidoxime, Hydroxamsäuren)	289
VI. Carbonsäuren und ihre Anhydride	297
1. Carbonsäuren allgemeiner Art	300
2. Oxacetsäuren	310
3. Oximacetsäuren	313
4. Ketonsäuren (Aldehydsäuren)	316
5. Oxysäuren	367
VII. Sulfonsäuren (Arsinsäuren, Borsäuren)	383
VIII. Äther (Acetale usw.)	392
IX. Ester, Lactone, Estersäuren	401
1. Ester anorganischer Säuren	411
a) Neutralester	411
α) Ester der salpetrigen Säure	411
β) Ester der Salpetersäure	411
γ) Ester der schwefeligen Säure.	415
δ) Ester der phosphorigen Säure	417
ϵ) Ester der Borsäure	417
b) Estersäuren	417
2. Ester aliphatischer Säuren	419
a) Ester gesättigter Säuren	419
b) Ester halogenisierter Fettsäuren	428
c) Ester ungesättigter Fettsäuren	430
d) Ester aliphatischer Oxysäuren	431
e) Ester von Cyan- und Ketonsäuren	432
Cyklische Ketocarbonsäureester	433
f) Ester mehrbasischer Fettsäuren	434
Xanthogensäuregruppe	436
Malonesterguppe	436
g) Ester von Amiden	440
3. Ester aromatischer Säuren	441
Oxysäureester	445
Ester mit verankerter Aminogruppe	451

	Seite
4. Ester basischer Natur	453
Cocaingruppe	458
Thiazolgruppe	460
5. Lactone	462
6. Estersäureanhydride	465
7. Estersäuren	465
X. Basen	469
1. Primäre Basen	473
2. Sekundäre Basen	476
a) Mit Stickstoff in offener Kette	476
b) Mit Stickstoff im Ringsystem	477
3. Tertiäre Basen	479
a) Mit Stickstoff in offener Kette	479
b) Mit Stickstoff im Ringsystem	483
4. Schiffsche Basen	488
5. Imidoäther und Amidine	490
6. Guanidine	491
7. Oxazole und Thiazole usw.	494
8. Ringsysteme mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	496
a) Glyoxaline	496
b) Pyrimidine	498
c) Benzimidazole	498
d) Xanthingruppe	500
9. Guanidinringe	501
a) Kreatinigruppe	501
b) Benz kreatinigruppe	502
10. Pyridine, Chinoline, Isochinoline	502
a) Pyridine	502
b) Chinoline, Chinaalkaloide, ihre Abbauprodukte und Derivate	505
c) Isochinoline	516
11. Pyrazole	517
12. Phentriazine	519
13. Sonstige Ringsysteme	530
14. Basen unbekannter Konstitution	533
XI. Ammoniumbasen, Betaine und Analoga	541
1. Stickstoffverbindungen	543
A. Ammoniumbasen	543
a) Tetraalkyl- und -arylbasen	543
b) Benzimidazole	548
c) Pyridin- und Chinolinbasen	548
d) Acridine, Naphthacridine	550
e) Chinoxaline, Phenazonium- u. Naphthophenazoniumbasen	553
f) Azimidoverbindungen	556
g) Basen sonstiger Ringsysteme	557
h) Basen unbekannter Konstitution	558
B. Betaine	560
C. Hydroxylamine	565
2. Phosphoniumverbindungen	566
3. Arsoniumverbindungen	567
4. Stibiniumverbindungen	568

	Seite
5. Schwefel- und Selenverbindungen	569
a) Sulfiniumbasen, Selenbasen	569
b) Thioniumchinone	570
c) Thetine	570
6. Oxoniumverbindungen	571
XII. Aminocarbonsäuren	575
1. α -Aminosäuren	590
a) Aliphatische α -Aminosäuren	590
b) Alicyclische Aminosäuren	599
c) Aromatische Aminosäuren	602
2. β -, γ - usw. Aminosäuren	608
a) Monocarbonsäuren	608
b) Dicarbonsäuren	610
3. Aminooxysäuren	612
a) α -Aminosäuren	612
b) β -, γ - usw. Aminosäuren	616
4. Diaminosäuren	620
5. Aromatische Aminosäuren	621
a) Isocyclische Aminosäuren	621
b) Heterocyclische Aminosäuren	624
6. Peptide	632
a) Dipeptide	632
b) Tripeptide	636
c) Tetrapeptide	638
d) Pentapeptide	638
XIII. Aminosulfonsäuren	639
Chinolinsulfonsäuren	644
Dihydrophen- und -naphthotriazin-sulfonsäuren	646
XIV. Amide, Urethane, Harnstoffe	655
Amide	655
1. Amide aliphatischer Säuren	657
2. Amide aromatischer Säuren	662
3. Amide zweibasischer Säuren	665
a) Diamide	665
b) Monamide	667
4. Sulfonsäuren von Amidem	670
5. Acylamidsäuren	670
6. Acylamidsäureamide	672
7. Aminosäureamide	673
8. Ringförmig geschlossene Amide	675
a) Amide einbasischer Säuren	675
b) Diamide zweibasischer Säuren	677
c) Imide zweibasischer Säuren	678
d) Diketopiperazine	680
Urethane	683
Harnstoffe	685
1. Aliphatische Harnstoffe	687
2. Aromatische Harnstoffe	689
Semicarbazide	696
Harnstoffurethane (Allophansäureäther usw.)	697
Acylharnstoffe mit offener Kette	698
Ringförmig geschlossene Acylharnstoffe	699

	Seite
XV. Sulfamide, Sulfinide	702
1. Sulfamide	704
2. Sulfinide	708
XVI. Nitrile	720
1. Aliphatische Nitrile	722
2. Aromatische Nitrile	727
XVII. Azo- und Azimidverbindungen	731
Azoverbindungen	732
Azimidverbindungen	737
XVIII. Schwefelhaltige Verbindungen	739
1. Mercaptane, Thiophenole	741
2. Thioäther, Mercaptale	743
3. Sulfide, Disulfide	744
4. Thioamide	745
5. Thioharnstoffe, Thiobiurete usw.	746
6. Sulfone	750
7. Vermischtes.	751
XIX. Vermischtes	752
1. Kohlenwasserstoffe	752
2. Aldehyde	753
3. Ketone	754
a) Mit Ketongruppe in offener Kette	755
b) Mit Ketongruppe im Ringsystem	755
4. Nitroverbindungen	758
5. Carbylamine	759
6. Organische Metalloid- und Metallverbindungen	759
7. Sonstige synthetische Verbindungen	760
8. Natürlich vorkommende Substanzen unbekannter Konstitution	761

Anhang.

Einleitung	767
I. Saccharin	768
1. Darstellung	769
a) Ausgangsmaterial: Toluol	769
α) Erstes Verfahren (Oxydation der Toluolsulfamide)	770
β) Zweites Verfahren (Oxydation der Toluolsulfonsäuren)	778
b) Ausgangsmaterialien: Orthoverbindungen	782
2. Handelsnamen	788
3. Physikalisches Verhalten	789
4. Chemisches Verhalten	791
a) Verhalten zu Basen	791
b) Verhalten zu Säuren	794
c) Verhalten zu Salzen	797
d) Verhalten zu Halogenen	797
e) Verhalten zu Phosphorpentachlorid	798
f) Verhalten zu Reduktions- und Oxydationsmitteln	799
g) Verhalten zu Alkoholen	800
h) Verhalten zu Alkylhaloiden	800
i) Verhalten zu Aldehyden	802
k) Verhalten zu Säurechloriden	802
l) Verhalten zu Phenolen	803

	Seite
5. Physiologisches Verhalten	804
6. Analyse und Nachweis	806
7. Anwendung	807
8. Saccharin in der Gesetzgebung	813
II. Dulcin	820
1. Darstellung	820
2. Handelsnamen	823
3. Physikalisches Verhalten	823
4. Chemisches Verhalten	823
5. Physiologisches Verhalten	825
6. Nachweis	826
7. Anwendung	826
III. Glucin	827
1. Darstellung	827
2. Eigenschaften	828
3. Analyse	828
Autorenregister	829
Sachregister	857

Abkürzungen.

- A. = (Liebig's) Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal
Am. Soc. = Journal of the American chemical Society.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Beilstein = F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, dritte Auflage, 1893. Ergänzungsbände von P. Jacobson. 1901—1906, Hamburg, Leopold Voß.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
Bl. B. = Bulletin de l'Académie royale des sciences de Belgique.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung, Köthen.
Chem. N. = Chemical News.
Fehling = H. v. Fehlings neues Handwörterbuch der Chemie. 1871—1895, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (Hoppe-Seylers) Zeitschrift für physiologische Chemie.
Hager = Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis. 1907, Berlin, Julius Springer.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. r. = Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.
Kolbe = Hermann Kolbes Lehrbuch der Chemie. 1854, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.
M. = Monatshefte für Chemie
P. = Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
P. C. H. = Pharmazeutische Zentralhalle.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Schmidt = E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, fünfte Auflage. 1910—1911, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.
Soc. = Journal of the chemical Society of London.
- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| d = spezifisches Gewicht, | m = meta. |
| Sdp. = Siedepunkt. | p = para. |
| Diss. = Dissertation. | s = symmetrisch. |
| Erg. = Ergänzungsband. | a = unsymmetrisch. |
| N. F. = Neue Folge. | D.R.P. = Deutsches Reichs-Patent. |
| Rep. = Repertorium. | D.R.P.A. = Deutsche Patentanmeldung. |
| Spl. = Supplement. | E.P. = Englisches Patent. |
| d = rechtsdrehend. | F.P. = Französisches Patent. |
| l = linksdrehend. | A.P. = Amerikanisches Patent. |
| dl = racemisch. | Ö.P. = Österreichisches Patent. |
| o = ortho. | Kl. = Klasse. |
-

Einleitung.

Die Aufgabe dieses Buches soll sein, alles zusammenzufassen, was über den Geschmack organischer Verbindungen bislang bekannt ist oder von mir erkannt werden konnte. Vielleicht wäre es zweckmäßiger, nicht von Geschmacks- sondern von Schmeckstoffen, in Anlehnung an das Wort Riechstoffe, zu reden. Aber das Wort Schmeckstoffe ist ungebräuchlich und kein Bestandteil der Sprache.

Die Aufgabe ist dreigliedrig: Zunächst muß das weit zerstreute Beobachtungsmaterial gesammelt, nach Möglichkeit ergänzt und nach einheitlichen Grundsätzen gesichtet werden. An zweiter Stelle kommt die kritische Betrachtung des Stoffes zu dem Zweck, allgemein gültige Regeln und Gesetzmäßigkeiten zu finden. Als dritte und schwierigste Tätigkeit gilt es schließlich, den Zusammenhang des Geschmacks mit der Konstitution der Körper zu erforschen.

Wer sich speziell dem Studium der Geschmacksstoffe widmen will, der muß auch über die Organe des Geschmacks, seine Physiologie und Psychologie genügend unterrichtet sein. Deshalb sind diese Gebiete in mehreren Kapiteln des allgemeinen Teils erörtert worden. Ihre — sehr klare und eingehende — Behandlung findet man bei L. Marchand (*Le gout*, Paris, Verlag von Octave Doin, 1903), dessen Ausführungen ich mehrmals folgen konnte.

In gewisser Hinsicht wurde die Bearbeitung des Themas durch eine Reihe von Arbeiten erleichtert, die sich mit kleinen Bruchstücken des Gebietes — mit diesen z. T. ziemlich eingehend — befaßt haben. An eine Sammlung des ganzen Stoffes, die Vorbedingung jeder erfolgreichen Tätigkeit, hat allerdings noch keiner gedacht. Die süßschmeckenden Substanzen fanden naturgemäß bisher die meiste Beachtung. So hat Verfasser bereits 1897 und 1899 die wichtigsten organischen Süßstoffe gesammelt und Betrachtungen über die Abhängigkeit ihres Geschmacks von ihrer Zusammensetzung angestellt¹⁾. Darnach hat W. Sternberg Abhandlungen über den Geschmack organischer Verbindungen und speziell über die stickstoffhaltigen Süßstoffe veröffentlicht. Sie sind vorwiegend für Mediziner berechnet, zum Teil auch in medizinischen Fachzeitschriften erschienen²⁾ und außer-

¹⁾ J. pr. N. F. 56, 345. Apoth.-Ztg. 1897, Nr. 96; 1898, Nr. 91 u. 92.

²⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol., Phys. Abt., Spl. 1906, 201. Ztsch. f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorgane 1905, 259. Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 15, 36 u. a. m.

ordentlich breit angelegt, da sie die Bekanntschaft des Lesers mit den Formeln usw. nicht voraussetzen. Auch in dem wertvollen Buch von S. Fränkel¹⁾, „Die Arzneimittelsynthese usw.“ findet sich ein kurzes Kapitel über den Geschmack organischer Körper.

Mehrere Forscher haben Versuche beschrieben, mit Hilfe der Ionentheorie in das Wesen der Geschmacksstoffe einzudringen²⁾. Die Experimente beschränken sich fast völlig auf anorganische Stoffe, deren Löslichkeitsverhältnisse eine einfache Versuchsanordnung ermöglichen, verdienen aber, da die Schwierigkeiten, die ihrer Ausdehnung auf organische Gebilde entgegenstehen, nicht unüberwindlich sind, weitgehende Beachtung.

Wenn somit die Erreichung des gesteckten Zieles durch einige wenige Vorarbeiten erleichtert wurde, so wurde sie andererseits durch zahlreiche Hindernisse beträchtlich erschwert. Schon die Sammlung des Materials ist nicht so einfach, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Die oft beklagte Zersplitterung der Fachliteratur macht sich auch hier in unangenehmer Weise bemerkbar. Zahlreiche chemische, zum Teil auch medizinische und pharmazeutische Zeitschriften mußten systematisch nach Angaben über den Geschmack durchsucht werden, da diese in die Sammelwerke, zumal in Beilsteins Handbuch, nur selten übergegangen sind. Für die älteren Arbeiten waren das Handwörterbuch von H. v. Fehling und das Lehrbuch der organischen Chemie von H. Kolbe von hohem Werte.

Wenn man bedenkt, das es ca. 160 000 organische Verbindungen gibt, dann muß die geringe Zahl derjenigen, deren Geschmack bekannt ist, auffallen. Es gibt in der Tat nur wenige Chemiker, die es der Mühe für wert halten, die von ihnen gewonnenen neuen Substanzen zu kosten, trotzdem es nur geringe Mühe macht. Man hält es für selbstverständlich, Farbe und Geruch festzustellen. Denn diese Eigenschaften drängen sich dem Beobachter auf. Der Geschmack aber muß gesucht werden. Viele haben aber auch, wie ich oftmals bemerken konnte, eine heilige Scheu vor unangenehm schmeckenden Körpern und unternehmen nicht leicht wieder eine Geschmacksprüfung, wenn sie einmal eine Verbindung gekostet haben, deren Bitterkeit noch nach vielen Stunden nicht von der Zunge weichen wollte. Umso dankbarer muß man es anerkennen, wenn einzelne Forscher prinzipiell den Geschmack neuer chemischer Individuen konstatieren. Zu ihnen gehören W. Heintz und P. Grieb, dem viele wertvolle Beobachtungen auf unserem Gebiete zu verdanken sind, der sich z. B. auch nicht gefürchtet hat, seine Farbstoffe zu kosten, ferner L. Henry, O. Hesse und E. Fischer. Die moderne Entwicklung der Chemie hatte eine stärkere Betonung des Geschmacks zur Folge. Insbesondere machte die Entdeckung der vielen Therapeutica zugleich mit der Prüfung auf Heilkraft auch die des Geschmacks erforderlich. Die wenigen Süßstoffe, die durch Zufall

¹⁾ Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehung zwischen Aufbau und Wirkung. Berlin, Julius Springer, 1912.

²⁾ Siehe S. 345, 60.

gefunden, vorübergehend oder dauernd zur praktischen Bedeutung gelangten (Saccharin, Dulcin, Glucin) gaben den Anreiz, auf noch intensiver wirkende Substanzen zu fahnden, Bestrebungen, die zwar erfolglos blieben, aber doch zu vielen Kostversuchen zwangen. Trotz alledem ist, wie gesagt, die Zahl der Substanzen, deren Geschmack festgelegt ist, relativ unbedeutend. Die Fachgenossen müßten sich in wissenschaftlicher Anteilnahme an einem großen, noch wenig bebauten Gebiet, daran gewöhnen, alle von ihnen synthetisierten Verbindungen zu schmecken, zumal die dadurch verursachte Mühe und Unannehmlichkeit gering ist. Ich selbst habe es bei zahlreichen Körpern, die mir durch die Hände gingen, getan.

Die Geringfügigkeit des Beobachtungsmaterials erschwert vielfach die kritische Betrachtung, d. h. die Erkennung von Gesetzmäßigkeiten, und in letzter Linie die Ergründung der Abhängigkeit des Geschmacks vom inneren Bau der Substanzen in hohem Maße. Es liegt im Wesen jeder Statistik, daß sie zu falschen Schlußfolgerungen führt, wenn ihr zu wenig Beobachtungen zugrunde liegen. Die Angabe jenes Arztes, daß 50 % aller Fälle einer bestimmten Krankheit tödlich verlaufen, wurde entwertet, als man hörte, daß er nur 2 Patienten behandelt hatte, von denen einer gestorben war. Nur mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung gelangt man zur Einsicht in verborgene Gesetzmäßigkeiten und zur Ausschaltung von Fehlern, Irrtümern und Zufälligkeiten. Je mehr man in die Materie eindringt, desto sicherer befestigt sich die Überzeugung, daß die Beobachtungen, die man in der Literatur verzeichnet findet, keineswegs alle ohne weiteres richtig sind. Viele sind mangelhaft und ungenau, zum Teil direkt falsch. Besonders oft gilt dies von der Angabe der Geschmacklosigkeit. Nur wenn sie sich auf die wässrige Lösung des Stoffes bezieht, wird man sie als richtig betrachten können. Wenn das Material aber in fester Form untersucht wurde, dann ist die Wahrnehmung häufig falsch. Denn die Geschmacklosigkeit wird meist durch die Unlöslichkeit bedingt. Man wird zu ganz anderen Resultaten kommen, wenn man die verdünnt alkoholische, bei Basen die saure, bei Säuren die alkalische Lösung schmeckt. Piperin ist z. B. in Substanz ohne Geschmack; in verdünntem Alkohol schmeckt es stark pfefferartig. Trinitrobenzol schmeckt nur in verdünntem Alkohol bitter. Viele Säuren und Basen sind in Wasser unlöslich und deshalb geschmacklos, während die leicht löslichen Salze bitter schmecken. Der Geschmack ist ferner oftmals nicht einheitlich. Kombinationen von süß und bitter sind ungemein verbreitet. Alsdann wird sehr häufig nur der Hauptgeschmack angegeben, während der Vor-, Nach- oder Nebengeschmack infolge mangelnder Empfindlichkeit der Geschmacksorgane oder aus anderen Gründen übersehen wurde. So ist erst in neuerer Zeit die Tatsache gefunden worden, daß alle Alkalien in äußerst verdünnter Lösung süß schmecken. Die Mitteilung der Intensität des Geschmackes wird oft vermißt und ist, wenn vorhanden, fast immer wertlos, weil kein Vergleichsobjekt angegeben wird, vielfach auch ganz falsch. Rohrzucker

ist z. B. nicht, wie allgemein angegeben wird, der süßeste Zucker, sondern ist weniger süß als Lävulose¹⁾. Offenbare und leicht ersichtliche falsche Angaben sind nicht ganz selten in der Literatur zu finden. So wurde in der ersten Auflage der Fränkelschen „Arzneimittelsynthese“²⁾ das p-Anisolcarbamid als geschmacklos bezeichnet, während es in Wirklichkeit intensiv süß schmeckt. In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie³⁾ wird das p-Äthoxyphenylthiocarbamid als süß angeführt, ein Irrtum, der mehrmals in andere Schriften verschleppt wurde. Der Körper schmeckt aber bitter, wie die Originalarbeit⁴⁾ es richtig angibt.

Manchmal klärt sich eine Geschmacksdifferenz dadurch auf, daß verschiedene Substanzen der Beurteilung unterlagen. So schmeckt 1,6-Hexandiol bitter, wenn es aus dem entsprechenden Jodid über das Diacetin erhalten wird, brennend, wenn man es durch Verseifung des Bromids gewinnt. Da nun beide Körper sich auch chemisch und physikalisch unterscheiden, so muß man sie als sicher verschieden betrachten. Sich widersprechende Beobachtungen über den Geschmack ein und derselben Verbindung findet man oft, wenn die Autoren sie nach verschiedenen Herstellungsmethoden gewannen und deshalb von verschiedenem Reinheitsgrad in Händen hatten. So schmeckt z. B. Jodäthylalkohol, dargestellt aus Äthylenchlorhydrin durch Einwirkung von Jodkalium brennend süß, während er bei direkter Gewinnung aus Glykol nur eine brennende Tastempfindung auslöst.

Sorgfältige Reinigung beseitigt manche Geschmacksdifferenz. Hierzu ist zu bemerken, daß — wie im Riechstoffgebiet — chemische Reinheit leichter zu erreichen ist als physiologische: Die Zunge ist immer noch empfindlicher als die feinste chemische Reaktion. Lange Zeit hat die Mannose als bitter gegolten; völlig von amorphen Nebenprodukten befreit, schmeckt sie rein süß. Glycyrrhizinsäure hat einen bitteren Nebengeschmack, der nach genügender Reinigung verschwindet. Fellinsäure ist geschmacklos, in unreinem Zustande bitter. Unreines Acetylchinin schmeckt sehr bitter, reines ist geschmacklos mit schwach bitterem Nebengeschmack. „Aloinose“ (d-Arabinose) schmeckt nur unrein bitter, sonst süß.

Aber auch völlig reine und einheitliche Körper werden oft mit verschiedenen Geschmacksangaben versehen. Die Erklärung wird dann durch den Mangel an Empfindlichkeit der Geschmacksorgane des Beobachters gegeben, durch unzulängliche Beobachtungsgabe und Aufmerksamkeit und durch die zahlreichen Täuschungen, denen die Zunge hinsichtlich der Qualität wie der Quantität des Geschmackes unterliegt. Die Begriffe stark und schwach sind rein subjektiv und sagen gar nichts aus. Vielfach mag es schließlich vorkommen, daß Begriff und sprachlicher Ausdruck bei verschiedenen Beobachtern sich nicht decken, so

¹⁾ W. Sternberg, Ztschr. f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorg. 1905, 271.

²⁾ 1901, 95.

³⁾ 1896, Bd. II, 720.

⁴⁾ J. Berlinerblau, J. pr. N. F. 30, 108.

daß sie ein und derselben Wahrnehmung eine differierende Bezeichnung geben¹⁾. Eine so bekannte Substanz wie Harnstoff wird einmal als salzig, einmal als bitter schmeckend angegeben. Das letztere ist richtig. Es seien hier noch folgende Körper angeführt, von denen sich nicht deckende Geschmacksangaben²⁾ vorliegen:

- Acetamid: süßlich; bitter, siehe S. 657.
 Amylen: geschmacklos; süßlich, siehe S. 752.
 Atoxyl: geschmacklos; salzig, siehe S. 391.
 Brasilin: süß; süß mit bitterem Nachgeschmack, siehe S. 287.
 d-Bromisovalerianylborneol: süßlich; milde, siehe S. 429.
 5-Chlorosalicylaldehyd: bitterlich kratzend; pfefferartig, siehe S. 270.
 Cholsäure: bitter; süßlich-bitter, siehe S. 372.
 Choleinsäure: bitter; geschmacklos, siehe S. 372.
 Cumarin: brennend; bitter, siehe S. 463.
 Isovaleriansäureborneolester: mild, ölig; bitter, kratzend, siehe S. 428.
 Isovaleriansäurementholester: erfrischend; ganz schwach bitter, siehe S. 427.
 Luteolin: süßlich, bitterer Nachgeschmack; bitterlich-adstringierend, siehe S. 287.
 Methacetin: fast geschmacklos; bitter, siehe S. 660.
 β -Methylglykosid: süß; süß, dann bitter, siehe S. 247.
 Methylphloroglucin: süß; süß, dann bitter, siehe S. 284.
 Methylpropylcarbinolurethan: aromatisch; bitter, siehe S. 683.
 Milchsäures Zink: säuerlich adstringierend; metallisch adstringierend, süß, siehe S. 369.
 Morin: schwach bitter; süßlich bitter, siehe S. 288.
 Nitroglycerin: schwach aromatisch; süßlich, später brennend, gewürzhaft, siehe S. 414.
 5-Nitrosalicylsäure: adstringierend; sauer bitter und adstringierend, siehe S. 164.
 Oxalsäureäthylester: bitter; zusammenziehend, siehe S. 436.
 Pentachloräthan: brennend-süß; bitter-süß, siehe S. 132.
 2, 3, 4-Pentantriol: süß; brennend; bitter, siehe S. 207.
 Phenylglycerinäther: kühl, brechreizend, anästhesierend; schwach bitter, siehe S. 399.
 Phenylurethan: bitter; kaum merklich, dann brennend, nelkenartig, siehe S. 684.
 Quecksilbercyanid: bitter, metallisch; widerlich bitter, siehe S. 723.
 Quercetin: bitter; geschmacklos, siehe S. 288.

¹⁾ Man hat z. B. in manchen Gegenden Deutschlands, wie Ärzte festgestellt haben, Leute niederen Bildungsgrades gefunden, die die Begriffe sauer und salzig nicht auseinanderhalten konnten.

²⁾ Die verschiedenen Qualitäten des Geschmacks nebst Tastempfindungen siehe S. 28.

Rhamnose: süß; süß, dann bitter, siehe S. 215.

Salazinsäure: bitter; schwach kratzend, nicht bitter, siehe S. 765.

Salicylosalicylsäure: geschmacklos; bitterlich, siehe S. 468.

Saligenin: bitter; fade, schwach süßlich, siehe S. 270.

Sulfonal: geschmacklos; bitter, siehe S. 415.

Xanthogensäureäthylester: süßlich; aromatisch, siehe S. 436.

Zimtaldehyd: brennend aromatisch; süß, siehe S. 754.

Wenn man die Unzulänglichkeit und Mangelhaftigkeit des Stoffes in Betracht zieht, dann wird man sich nicht wundern, daß ein tieferes Eindringen in das Wesen der Geschmacksstoffe nicht immer möglich war und nicht in jeder Beziehung geglückt ist. Immerhin konnten eine ganze Anzahl Regeln und Gesetzmäßigkeiten, die die Abhängigkeit des Geschmacks vom Bau der Substanzen zeigen, festgelegt werden, allerdings meist nur unter Berücksichtigung größerer Strukturverhältnisse, Nur auf einzelnen Gebieten gelang es, feinere konstitutionelle Verschiedenheiten zum Geschmack in Beziehung zu bringen. Am meisten ist die Erforschung des süßen Geschmacks vorgeschritten. Die Mangelhaftigkeit unserer Erkenntnis bringt es mit sich, daß die Regeln oftmals von Ausnahmen, für die eine Erklärung fehlt, durchbrochen werden. Man muß sich damit trösten, daß dieser Übelstand auf dem ganzen Gebiet der Chemie und wohl der Naturwissenschaften überhaupt besteht. Die zahlreich vorliegenden Rätsel werden erst nach einer gewaltigen Vermehrung des Beobachtungsmaterials gelöst werden können.

Die Physiologie des Geschmacks und seine Abhängigkeit von der Konstitution wurden im allgemeinen Teile des Buches erörtert, wobei die Süßstoffe stets besondere Berücksichtigung fanden. Kurze Angaben über Geschichte und Anwendung der Geschmacksstoffe finden sich gleichfalls in diesem Teil. Der spezielle Teil enthält das nackte Tatsachenmaterial, das, um die Übersicht nicht zu gefährden, in möglichster Kürze angeführt wurde. Vielleicht wird es späteren Forschern mehr enthüllen als mir. Im Anhang wird alles Wissenswerte über die praktisch wichtigen Süßstoffe mitgeteilt.

Die Einteilung des Stoffes nach den in den bekannten Hand- und Lehrbüchern angewandten Grundsätzen ist für unsere Zwecke nicht geeignet, weil sie unübersichtlich ist, und weil viele chemische Klassen keine geschmackserregenden Vertreter haben. Schon bei oberflächlicher Betrachtung macht sich ein zweckentsprechenderes Einteilungsprinzip augenfällig bemerkbar.

Bestimmte Gruppen (Hydroxyl-, Amino-, Nitro-, Carboxyl-, Oxim-Gruppe) gehören einer besonders großen Zahl von Geschmacksstoffen an und werden deshalb mit Vorteil zur Zerlegung des Stoffes in eine Anzahl ausgedehnter Kapitel benutzt. In diesen wird dann oft die weitere Teilung durch die Zahl jener Gruppen, der Hydroxyle, Nitrogruppen usw. gegeben; denn diese bedingt den Geschmackscharakter. Es ist also, um ein Beispiel anzuführen, unangebracht, die Zuckerarten in Tetrosen, Pentosen, Hexosen usw. zu zerlegen. Auch eine Gruppierung

in Aldosen und Ketosen ist vorderhand von untergeordneter Wichtigkeit. Denn der Einfluß der Aldehyd- bzw. Ketongruppe auf den Geschmack tritt dem der Hydroxylzahl gegenüber sehr in den Hintergrund. In gleicher Weise müssen die Dinitroverbindungen zusammengefaßt werden, weil die NO_2 -Gruppe den Geschmack hervorruft oder kolossal beeinflußt. Auch die Ester, die in den Lehrbüchern bei den Säuren oder Alkoholen abgehandelt werden, zeigen hinsichtlich des Geschmacks Gemeinsamkeiten und werden deshalb in einem besonderen Kapitel besprochen usw. Die Geschmacksstoffe, welche nicht in diese Einteilung hineinpaßten, weil ihre Konstitution nicht bekannt ist oder kein irgendwie gearteter Zusammenhang ihres Baues mit ihrem Geschmack ersehen werden konnte, werden im Schlußkapitel des speziellen Teiles angeführt. Zweifellos wird dieses mit dem Fortschritt der Erkenntnis aufgelöst werden können. In jedem Kapitel werden die empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten und etwaige Ausnahmen zusammengestellt.

Die Einteilung der Verbindungen nach der Qualität ihres Geschmacks in Süß-, Bitterstoffe usw. ist aus denselben naheliegenden Gründen unzulässig und undurchführbar, welche die Einteilung der Farbstoffe in gelbe, blaue usw., der Riechstoffe in solche mit Citronen-, Veilchengeruch hindern. Da die Qualität des Geschmacks durch ganz verschiedene Gruppen bedingt sein kann, so würde diese Einteilung die Erkenntnis der Funktion des Geschmacks vom Bau der Körper unmöglich machen, chemisch zusammengehörige Stoffe auseinanderreißen und Substanzen, die nichts miteinander zu tun haben, zusammenwerfen.

Allgemeiner Teil

I. Geschichtliche Notizen über die organischen Süßstoffe.

In der Geschichte der menschlichen Kultur spielen die Süßstoffe eine beachtenswerte Rolle. Denn ihre Auffindung und Veredelung wurde als etwas Kostbares und Angenehmes erstrebt, während salzige und sauer schmeckende Substanzen als etwas Notwendiges, bittere im allgemeinen als etwas Hassenswertes angesehen wurden. Die Forschung hat alle Geschmacksstoffe als gleichwertig anzusehen und die Erkenntnis ihres Baues und ihres Wesens gleichermaßen zu fördern. Doch ist diese Einsicht erst jüngsten Datums. Man kann deshalb nur von einer Geschichte der Süßstoffe reden. Soweit dieselbe der ferneren Vergangenheit angehört, paßt sie, obgleich ein ungemein interessantes Kapitel der Kulturgeschichte, nicht in den Rahmen dieses Buches hinein.

Wir unterscheiden stickstofffreie und stickstoffhaltige Süßstoffe. In der ersten Klasse sind die wichtigsten die Zuckerarten, besser gesagt die „Kohlehydrate“. Der Name deutet den ersten wichtigen Fortschritt in ihrer Erkenntnis an. Sie sind aus Kohlenstoff und den Elementen des Wassers zusammengesetzt. Der Rohrzucker wurde schon vor Beginn unserer Zeitrechnung in Indien aus Zuckerrohr gewonnen (Sakkara = Saccharin = Zucker). 1774 wurde er von A. S. Markgraf in der Runkelrübe gefunden, eine Entdeckung, deren technische und wirtschaftliche Bedeutung weltbekannt ist. Markgraf hat auch zuerst den Traubenzucker rein dargestellt. Bartolletti erhielt 1619 den Milchezucker aus tierischer Milch, A. P. Dubrunfaut 1847 den Fruchtzucker aus Rohrzucker, L. Pasteur die Galaktose aus Milchezucker. 1811 hydrolysierte G. S. K. Kirchhoff die Stärke zu Traubenzucker und fand, daß im Malz ein Ferment enthalten ist, das die Verzuckerung bewirkt.

Die Geschichte der Zuckersynthese beginnt mit der Entdeckung des Methylennitans durch A. Butlerow¹⁾ im Jahre 1861 und der „Formose“ durch O. Loew²⁾ 1866. 1884 begann E. Fischer seine Arbeiten im Zuckergebiet, die sich dann bis in die neueste Zeit erstreckten. Er klärte das Verhalten der Zuckerarten in struktur- und stereochemischer Hinsicht völlig auf und vermochte die wichtigsten Zucker synthetisch herzustellen. Mit dem Aufbau des Trauben- und Frucht-

¹⁾ A. 120, 295.

²⁾ J. pr. N. F. 33, 321.

zuckers¹⁾ und vieler natürlich nicht vorkommenden höheren Zuckerarten krönte er sein Werk. Die wichtigsten Beobachtungen und Darstellungsverfahren rühren von ihm her, so die Anwendung des Phenylhydrazins zur Isolierung und Erkennung der Zucker, die Reduktion von Lactonen mit Natriumamalgam zu Zuckern, die Darstellung optisch aktiver Säuren der Zuckerarten durch Spaltung inaktiver (mittels Alkaloiden) oder Umlagerung (durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin). Für den Aufbau von Zuckern ist die Kilianische Methode der Blausäureanlagerung an Aldosen und Ketosen unentbehrlich²⁾ (1886). Durch Abbau von Oximen erhielt A. Wohl³⁾ 1893 Zuckerarten. 1881 stellte A. Michael das erste reine Glykosid, das Phenolglykosid künstlich her⁴⁾. In der Folgezeit wurden von E. Fischer, W. Koenigs und E. Knorr u. a. die Verfahren zur Gewinnung von Glykosiden außerordentlich vervollkommnet.

Die zahlreichen übrigen Süßstoffe, zumal die stickstoffhaltigen, verdanken erst der modernen Entwicklung der organischen Chemie ihr Dasein. Ihre Zahl wäre wohl noch wesentlich größer, wenn man von vornherein dem Geschmack⁵⁾ mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte. Denn nur wenige Forscher, die schon genannten P. Grieß, L. Henry, O. Hesse, zuletzt auch E. Fischer kosteten systematisch ihre synthetisch erhaltenen Verbindungen. Das wichtigste Ereignis in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht war die Entdeckung des Saccharins⁶⁾ im Jahre 1879 durch I. Remsen und C. Fahlberg. Bis heute ist kein Körper von größerer Süßkraft gefunden worden. Die später entdeckten Süßstoffe, Dulcin⁶⁾ und Glucin⁷⁾ konnten sich nicht im Handel behaupten, weil sie, von anderen Übelständen abgesehen, die Süßstärke des Saccharins nicht annähernd erreichten. Eine weitere Erfindertätigkeit ist dann durch die Süßstoffgesetze der verschiedenen Kulturstaaten mit größtem Erfolge unterdrückt worden. Von hohem Interesse ist der Süßgeschmack der Oximacetsäuren⁸⁾.

A. Piutti konstatierte 1886 als erster, daß höhere Organismen den verschiedenen Geschmack von Stereoisomeren bemerken können⁹⁾. d-Asparagin schmeckt süß, l-Asparagin ist geschmacklos. L. Pasteur¹⁰⁾ versuchte diese Tatsache zu erklären. Er nahm an, daß das Geschmacksorgan eine optisch aktive Substanz birgt, die mit den beiden Antipoden zu zwei Verbindungen reagiert, die sich chemisch und physiologisch unterscheiden.

¹⁾ B. 23, 2114.

²⁾ B. 13, 3066; 19, 221, 767, 1128.

³⁾ B. 26, 739.

⁴⁾ B. 14, 2097.

⁵⁾ B. 12, 469

⁶⁾ 1883 von J. Berlinerblau, siehe S. 691.

⁷⁾ E. Noelting, B. 30, 2599; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 76 491, 1893, s. S. 640, 647.

⁸⁾ G. Cohn, siehe S. 153.

⁹⁾ B. 19, 1693, 1695.

¹⁰⁾ C. r. 103, 138.

In umfassender Weise hat erst E. Fischer den Geschmack der Stereoisomeren und zwar im Gebiete der Aminosäuren berücksichtigt. Er konnte vielfach Geschmacksverschiedenheit qualitativer Art beobachten. Für die Physiologie des Geschmacks von größter Wichtigkeit ist die Entdeckung der Wirkung des Cocains durch B. v. Anrep¹⁾ und der der Gymnemasäure 1886 durch Edgeworth, welche die Geschmacksempfindung für süß und bitter aufhebt.

II. Physiologie des Geschmacks.

Literatur:

- W. Nagel, Handbuch der Physiologie des Menschen. 3. Bd., Physiologie der Sinne. 1905, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.
 L. Marchand, Le gout. 1903, Paris, Octave Doin.
 Gustav Broesicke, Lehrbuch der normalen Anatomie des menschlichen Körpers. Ergänzungsband: Die Lageverhältnisse der wichtigsten Körperregionen. 1909, Berlin, Fischers mediz. Buchhandlung, G. Kornfeld.
 E. Kallius, Geruchs- und Geschmacksorgane. Aus dem Handbuch der Anatomie des Menschen von Karl v. Bardeleben. 1905, Jena, Gustav Fischer.
 N. Zuntz, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, 385.
 L. v. Frankl-Hochwart, Centralbl. f. Physiol. 10, 60.
 H. Zwaardemaker, Die Physiologie des Geruchs. 1895, Leipzig, Wilhelm Engelmann.
 M. v. Vintschgau, Hermanns Handbuch der Physiologie. 3. Bd., zweiter Teil. 1889, Leipzig.
 W. Sternberg, Geschmack und Geruch. 1906, Berlin, Julius Springer.
 L. v. Frankl-Hochwart, Die nervösen Erkrankungen des Geschmacks und Geruchs. 1897, Wien, Alfred Hölder.

Die Sinne des Sehens, Hörens, Tastens und der Temperaturempfindung werden durch physikalische Einwirkungen in Tätigkeit versetzt; die für Geruch und Geschmack treten zu der chemischen Natur der einwirkenden Stoffe in Beziehung. Es sind chemische Sinne. Der Geruch wird im allgemeinen durch gasförmige, der Geschmack durch gelöste Substanzen affiziert. Gewöhnlich riechen Geschmacksstoffe nicht, während Riechstoffe nicht schmecken. So kommt es, daß Geruch und Geschmack sich meist ausschließen, und der eine Sinn die Tätigkeit des anderen fortsetzt. Doch gibt es auch riechende Geschmacksstoffe und viele schmeckende Riechstoffe. Nitrobenzol schmeckt süß und riecht nach bitteren Mandeln, Butylchloralhydrat riecht süßlich und schmeckt bitter, 2,4,6-Trimethylchinolin schmeckt bitter und riecht süßlich. Zum Verständnis der Physiologie des Geschmacks ist es unbedingt nötig, über die Geschmacksorgane in großen Zügen orientiert zu sein.

1. Geschmacksorgane.

Die Geschmacksorgane sind als Umbildungen, nicht als Entartungen der Tastorgane aufzufassen. In höher organisierten Wesen haben sich letztere einem besonderen Zweck angepaßt und eine spezifische Fähig-

¹⁾ Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 21, 47.

keit erworben. Denn der Organismus muß den Weg der Nahrungsmittel, deren er zu seiner Existenz bedarf, einer Kontrolle unterwerfen. Hierzu ist Arbeitsteilung nötig. Ein Teil der Tastorgane ist deshalb zweckgemäß für chemische Agentien (Geschmack- und Riechstoffe) empfänglich geworden.

Die Geschmacksorgane sind Wesensbestandteile der Zunge.

An der Mundhöhle unterscheiden wir drei Teile, den Vorhof, die eigentliche Mundhöhle, die Rachenenge.

Der obere Rand der eigentlichen Mundhöhle wird vorn durch den harten Gaumen (Palatum durum), hinten durch den weichen Gaumen oder das Gaumensegel (Palatum molle; Velum palatinum) gebildet, von dessen hinterem Rande in der Mitte ein stumpf kegelförmiger Vorsprung, das Zäpfchen (Uvula) herabhängt. Die Schleimdrüsen am weichen Gaumen werden glandulae palatinae genannt.

An der Zunge unterscheidet man die Zungenwurzel, die Zungenspitze, ferner eine obere Fläche, den Zungenrücken (Dorsum linguae), sowie eine untere Fläche und die beiden Zungenränder. Die untere Fläche ist in der Mittellinie mit dem Boden der Mundhöhle durch eine Schleimhautfalte, das Zungenbändchen (Frenulum linguae) verwachsen. Diese Falte enthält als Stütze den sogenannten Muskelstiel der Zunge, der von den Fasern des „Musculus genioglossus“ gebildet wird. Am Zungenrücken kann man einen vorderen, mehr glatten und einen hinteren, mehr rauhen Teil unterscheiden. Die Rauigkeiten des vorderen Teiles werden durch zotten- bzw. pilz- (keulen-) förmige Fortsätze, die Papillae filiformes bezw. fungiformes gebildet, die hintere Grenze des rauhen Abschnittes dagegen durch die Papillae vallatae s. circumvallatae, auch caliciformes genannt, d. h. 8—15 größere rundliche Hervorragungen, deren jede von einem ringförmigen Wall umgeben ist, und die in Gestalt eines V angeordnet sind, dessen Spitze nach hinten gerichtet ist. Auch der hintere glatte Teil der Zunge zeigt eine Anzahl rundlicher oder glatt linsenförmiger Hervorragungen, die Zungenbalgdrüsen, Folliculae linguales, deren Gesamtheit Zungentonsille (Tonsilla lingualis) genannt wird. An diese schließen sich nach hinten zwei kleine Vertiefungen an, zwischen denen eine Schleimhautfalte, das Kehldeckelbändchen (Frenulum epiglottidis) liegt. An den Seitenrändern der Zunge beobachtet man bei vielen Tieren eine Reihe vertikal gestellter, streifiger Erhabenheiten, die Papillae foliatae.

Die Hauptmasse der Zunge besteht aus z. T. transversal, z. T. longitudinal gelegenen Muskelfasern, zwischen welche der Musculus genioglossus und hyoglossus von unten hereintreten. Die Schleimhaut der Zunge ist am Zungenrücken durch sehr derbes Bindegewebe (Fascia linguae, Zungenbinde) mit den darunter befindlichen Muskeln unverschieblich verbunden. Hier enthält die Schleimhaut auch die Geschmacksknospen, in welche die Endigungen der Geschmacksnerven eintreten und welche hauptsächlich in den Papillae fungiformes und vallatae gelegen sind. An der unteren Zungenfläche ist die Schleimhaut mit den angrenzenden Muskeln weniger fest verbunden.

Arterien, Venen und Lymphgefäße übergehen wir.

Von den Nerven der Zunge liefert der Nervus hypoglossus die motorischen Fasern für die Zungenmuskeln, der Nervus lingualis die sensiblen Fasern. Beide treten von unten her zur Zunge. Der letztgenannte Nerv führt außerdem noch Geschmacksfasern für den vorderen Teil der Zunge. Die Geschmacksfasern für den hinteren Teil der Zunge werden vom Nervus glossopharyngeus geliefert, welcher an der lateralen Seite des Musculus hyoglossus in die Zunge tritt.

Die Rachenenge (Isthmus faucium) bildet den hintersten Teil der Mundhöhle. Eine genaue Beschreibung erübrigt sich. Zu erwähnen sind nur zwei Schleimhautfalten, der vordere und hintere Gaumenbogen (Arcus glossopalatinus und Arcus pharyngopalatinus), welche sich vom hinteren Rande des Gaumensegels abwärts ziehen, und eine sekundäre Falte, der Arcus palatoepiglottidis. Zwischen den beiden Gaumenbögen liegt in einer Vertiefung die Mandel (Tonsilla sc. palatina), deren Schleimhautfläche eine Anzahl Buchten und Vertiefungen (Recessus folliculares) enthält.

Der Schlund mit seinen Teilen, Muskeln usw. interessiert uns nicht. Wohl aber müssen wir uns etwas eingehender mit den die Geschmacksempfindung vermittelnden Bildungen beschäftigen.

Es sind das die schon erwähnten Geschmacksknospen (Calyculi gustatorii, Schmeckbecher, bourgeons, taste goblets), die fast gleichzeitig von Lovén und Schwalbe entdeckt wurden. Sie erinnern nicht so sehr an Blütenknospen wie an Stammknospen vieler Holzgewächse, z. B. von *Syringa vulgaris*. Sie sind von rundem Querschnitt, höher als breit, wenig oberhalb der Mitte am dicksten, nach unten, wo sie auf dem Bindegewebe aufsitzen, schwächer, nach der Oberfläche zugespitzt. Sie zeigen schon bei schwacher Vergrößerung deutliche Längsstreifung. Sie stehen im „geschichteten Pflasterepithel“, senkrecht zu dessen Oberfläche, mit ihrer Basis der bindegewebigen Schleimhaut aufsitzend, mit der Spitze nicht ganz bis zur Oberfläche des Epithels reichend. Von ihrer Spitze aus führt ein die Oberfläche der Epithelschichten durchziehender feiner Kanal, der Geschmacksporus (Porus gustatorius) bis zur Oberfläche hin, so daß schmeckbare Substanzen direkt bis zur Spitze der Knospe gelangen können. Doppelknospen mit nur einer Basis kommen auch vor.

Am zahlreichsten sind die Knospen an den Papillae circumvallatae, demnächst an den Papillae fungiformes der Zunge, dann an den Papillae foliatae, die sich an den Seitenwänden der Zunge befinden, am weichen Gaumen, an der hinteren Fläche des Kehldeckels und schließlich des „Gießbeckenknorpels“. Das Epithel der die Papillen umgebenden Gräben beherbergt die Knospen.

Beim Erwachsenen kommen höchstens 100—150 Knospen an einer Papille vor — früher wurde ihre Zahl sehr überschätzt —, an manchen nur 40—50. Bei Embryonen ist die Zahl größer. Es tritt also im Laufe der Entwicklung eine Reduktion ein. An den pilzförmigen Papillen werden Geschmacksknospen nur an der freien Oberfläche gefunden,

wo sie in den dünnsten Schichten des Epithels in spärlicher Menge sitzen. Die Höhe der Knospen beträgt 0,06—0,08, meist 0,08 mm, die Dicke 0,03—0,056, meist 0,04 mm. Nicht alle Knospen beim Menschen haben dieselbe Gestalt und Größe.

Vom feineren Bau der Geschmacksknospen erwähnen wir nur die Geschmackszellen (Neuroepithelzellen), Gebilde von gestreckter, spindelförmiger Gestalt, die einen recht komplizierten Bau haben. Man nimmt an, daß sie der Geschmacksperzeption dienen, weil sie den Sinneszellen anderer Sinnesorgane ähnlich gestaltet sind. Durch ihre Struktur werden sie von schmeckenden Flüssigkeiten, die die Mundhöhle passieren, leichter und früher als die übrigen Elemente der Knospen getroffen. Ihre Zahl in einer Knospe ist 2—7.

Am Porus unterscheidet man den äußeren und inneren Geschmacks-porus und den Poruskanal. Es gibt beim Erwachsenen auch Knospen ohne Poruskanal.

Innerhalb der Knospen findet ein fortwährendes Vergehen und Neuentstehen zelliger Elemente statt. Ganze Knospen findet man im Zustand des Untergangs und der Verödung.

Man sollte annehmen, daß über die Frage, welche Teile des Mundes geschmacksempfindlich sind, schnell Einigkeit zu erzielen wäre, weil doch die Versuchsanordnung die denkbar einfachste ist. Dem ist aber nicht so. Die individuellen Schwankungen sind so groß, daß man sich hüten muß, aus vereinzelt Beobachtungen weitgehende Schlüsse zu ziehen. Viele, selbst intelligente Personen des Arbeiterstandes behaupten, nur an den hinteren Zungenpartien schmecken zu können. Andere vermögen bei mittelstarken Lösungen keinen Geschmack anzugeben, andere nur bei Bewegungen der Zunge; wieder andere erkennen die Qualität des Geschmacks nicht. Bei gebildeten Personen, namentlich Medizinern, sind die Versuche viel maßgebender. Wie wir später ausführlich erörtern werden, spielt auch das Alter eine Rolle. Ferner ist die Perzeptionsfähigkeit einzelner Stellen einem Wechsel unterworfen. Nicht alle Stellen sind für alle Stoffe gleich empfindlich, und schließlich ist die Abgrenzung gegenüber Geruchs-, Tast- und manchmal auch Temperaturempfindungen nicht immer leicht. Unter Berücksichtigung aller dieser Schwierigkeiten ergibt sich: Nicht schmeckend beim Erwachsenen sind sicher die Lippen, das Zahnfleisch, der Boden der Mundhöhle und die Schleimhaut der Wangen. Letztere besitzt nach Urbantschitsch bei Kindern nicht selten Geschmacksvermögen. Auch die Zungenmitte und — von vereinzelt Ausnahmen abgesehen — der harte Gaumen sind nicht perzeptionsfähig. Der Gegend der Papillae circumvallatae kommt übereinstimmend der feinste Geschmack zu. Das ganze hintere Zungendrittel ist das wichtigste Gebiet des Geschmackes. In zweiter Linie kommen die Zungenränder und die Spitzen der Zunge, namentlich ihr unterer Teil zu beiden Seiten des Frenulums. Dann folgen der weiche Gaumen, die vorderen Gaumenpfeiler, die Mandeln, die hintere Rachenwand und das Innere des Kehldeckels (Epiglottis). An dem Zäpfchen (Uvula)

versagt die Empfindung recht oft¹⁾, desgleichen an den hinteren Gaumenpfleilern. Doch hält L. v. Frankl-Hochwart²⁾ letztere Angabe für falsch.

2. Geschmacksnerven, Geschmackszentrum.

Für jeden Sinn ist ein bestimmter Reiz charakteristisch. Erregt dieser die Endigungen der Nervenfasern, so entsteht eine Wahrnehmung (Perzeption). Die durch schmeckende Substanzen erzeugte Erregung pflanzt sich an der Oberfläche der Geschmacksknospen und dann in den Nervenbahnen zum Zentralorgan (Hirn und Rückenmark) fort. Sie wird in den Fasernetzen und Verästelungen der Nervenzellen zu den Orten geleitet, wo das Bewußtsein des Sinnesausdrucks zustande kommt und die Impulse zu den Reaktionen auf den betreffenden Reiz ausgelöst werden³⁾.

Die Geschmacksnervenfasern endigen an den Geschmacksknospen. Die Fasern teilen sich in der Subepithelschicht der Papillen. Ein Teil geht direkt in die Bahn der Knospen (intrabulbäre Fasern), ein anderer in die zwischen ihnen befindlichen Epithelpartien (interbulbäre Fasern). Schließlich beobachtet man mitunter eine „peribulbäre“ Anhäufung von Nervenfasern. Sie ziehen sich teilend und kreuzend an der Oberfläche der Knospen entlang. Das Nervenfilzwerk ist in allen Teilen der Knospe gleich dicht und scharf am Rand der Knospe abgesetzt. Viele Fasern enden mit kleinen Endknöpfchen an den Zellen der Knospe. Über den Geschmacksporus ragen keine Nervenfasern hinaus.

Die Verbreitung der Geschmacksknospen in den Nervenbahnen, in denen die Geschmacksfasern verlaufen, ist individuell sehr verschieden. Dadurch erklärt es sich, daß die Physiologen und Kliniker bei der Bearbeitung des Problems, welche Nerven dem Gehirn die Geschmacksempfindung übermitteln, in vielen mehr oder weniger wichtigen Einzelheiten zu keiner Einigung gelangen konnten, ja mehrfach sogar zu völlig sich widersprechenden Schlüssen kamen.

Betreffs des hinteren Zungenteils wird übereinstimmend der „Nervus glossopharyngeus“ als Geschmacksvermittler angesehen. Unter Umständen vermag er aber auch die ganze Zunge mit Geschmacksfasern zu versehen. Er breitet sich in der Gegend der Papillae vallatae und hinter ihnen aus. Ein Teil seiner Zweige geht aber auch in die vor diesen Papillen gelegene Region, und ein vorderer Seitenast läßt sich bis über

¹⁾ Conf. F. Kiesow und P. Hahn, Ztschr. für Psychol. und Physiol. der Sinne 28, 383 und 27, 80.

²⁾ Die nervösen Erkrankungen des Geschmacks und Geruchs. Wien 1897, Alfred Hölder.

³⁾ Eine Nervenzelle ist ein kompliziertes Gebilde. Sie besteht aus zahlreichen verästelten Verlängerungen protoplasmatischer Natur und einer anderen — gewöhnlich einzigen —, welche die achsenzylindrische oder Deiterssche Verlängerung genannt wird. Derartig konstruierte Nervenzellen heißen Neuronen. Die Nervenbahn geht von den protoplasmatischen Verlängerungen nach dem Zellkörper und tritt dann in den „Achsenzylinder“ ein. Die beiden verschieden gearteten Verlängerungen teilen sich nach einer für jede von beiden mehr oder weniger langen Bahn. Die letzten Verästelungen bleiben immer frei und verschmelzen nie mit denen benachbarter Neuronen.

die Mitte des Seitenrandes der Zunge verfolgen. Seine Durchschneidung hat bei Kaninchen das Resultat, daß die Knospen der Papillae foliatae unmittelbar dadurch betroffen werden.

Dem vorderen Teil der Zunge führt der Nervus lingualis, ein Seitenast des Nervus trigeminus, Geschmacksfasern zu. Diese gehen ganz oder größtenteils in die Chorda tympani, den Paukenhöhlennerv¹⁾ über, die auf ihrem Wege dem Nervus facialis angelagert ist und in letzter Instanz aus dem Nervus glossopharyngeus stammt. Nach H. Schlichting²⁾ versorgt die Chorda in individuell verschiedener Ausdehnung $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ der Zunge. Ihre Beteiligung wird dadurch bewiesen, daß Geschmacksstörungen am vorderen Zungenrand nach bestimmten Erkrankungen und nach operativer Durchschneidung der Chorda am Trommelfell vorkommen, ferner durch das Auftreten von Geschmacksempfindungen nach Reizung der Chorda. Daß ihre Geschmacksfasern in der Mehrheit der Fälle dem Nervus trigeminus entstammen, erkennt man daraus, daß nach der Durchschneidung der Geschmack vorn aufgehoben wird, und daß Affektionen der vom Trigeminus innervierten „Paukenhöhle“ auch bei intakter Chorda Geschmackstörungen verursachen können. Außerdem ist wahrscheinlich der Nervus trigeminus direkter Geschmacksnerv für den Gaumen. Der Nervus lingualis führt sicher außer den Chordafasern keine Geschmacks-, sondern nur sensible Nerven der Zunge zu. In vereinzelt Fällen kann der Nervus trigeminus gleich dem Nervus glossopharyngeus sämtliche Geschmacksbahnen enthalten, weil nach seiner Zerstörung das Geschmacksvermögen auf der ganzen Zunge verloren ging³⁾. Auffallenderweise schwindet die Schmeckfähigkeit erst mehrere Wochen nach dieser Operation.

Tierexperimente sind wenig geeignet, strittige Fragen über die Verteilung der Geschmacksnerven zu entscheiden. Die Übertragung der Resultate auf den Menschen ist nicht zulässig. Am besten erklären sich die vielen Meinungsverschiedenheiten, wenn man annimmt, daß die Geschmacksfasern auf verschiedenen Wegen zum Zentralorgan gelangen können, und daß die Verbindungswege zwischen den Nerven glossopharyngeus, facialis und trigeminus in der Gegend der Paukenhöhle Geschmacksfasern führen können, ferner, wie schon betont, durch das Vorkommen sehr beträchtlicher individueller Schwankungen.

Bekanntlich hat Johannes Müller das Gesetz der spezifischen Sinnesenergien⁴⁾ aufgestellt: Ein Nerv reagiert auf jedwede Art von Reizung stets mit der Empfindung der ihm allein und keinem anderen Nerven eigentümlichen Qualität. Mechanische, chemische und elektrische

¹⁾ Der Paukenhöhlennerv geht vom Nervus facialis zum Nervus lingualis und nimmt seinen Weg durch die Paukenhöhle hindurch. Letztere, ein Teil des Mittelohrs, ist eine unregelmäßig gestaltete Höhle, welche die Kette der Gehörknöchelchen einschließt.

²⁾ Ztschr. f. Ohrenheilkunde 32, 44.

³⁾ W. R. Gowers, Journ. of Physiol. 28, 300.

⁴⁾ Zur vergleichenden Physiologie des Gesichtssinnes, Leipzig 1826; Handbuch der Physiologie des Menschen, 1840, Coblenz.

Reizung der Chorda tympani unter bestimmten Versuchsbedingungen erzeugt stets Geschmacksempfindung. Dieses Gesetz ist im großen und ganzen noch heute unangetastet. Die weitere Frage, ob es für jede Geschmacksqualität (süß, bitter, salzig, sauer) spezifisch empfindende Nervenfasern gibt, ist noch nicht entschieden. Manche Forscher bejahen sie. Wahrscheinlicher ist es aber, mit W. Nagel anzunehmen, daß die Geschmacksfasern nur in ihren peripheren Endorganen spezifisch disponiert sind, so daß einzelne Geschmacksknospen nur auf süß, andere nur auf sauer, dritte auf süß und sauer usw. reagieren. Die spezifische Energie, d. h. also die durch einen Nervenreiz erzeugte Qualitätsempfindung ist nicht eine dem einzelnen Sinnesnerven immanente Kraft, sondern wird ausschließlich durch den Ort im Zentralnervensystem, speziell der Hirnrinde, in den der betreffende Nervenstrang einmündet, bestimmt.

Zahlreiche physiologische und klinisch-anatomische Versuche wurden angestellt, um das Rindenzentrum¹⁾ festzustellen, in dem die Geschmackseindrücke endigen. Die Resultate sind durchaus widersprechend. Das Geschmackszentrum wurde in der unteren Fläche des Gehirns (Hirnbasis) und der Innenfläche der Hemisphären vermutet, Stellen, die dem Experiment schwer zugänglich sind. Bei Tierversuchen stört ferner die nahe Verwandtschaft des Geschmacks- mit dem Geruchssinn. Deshalb frißt z. B. ein Tier auch nach vollständiger Vernichtung des Geschmackssinnes mit sichtlichem Wohlbehagen weiter, wenn seine übrigen Sinne, speziell der des Geruchs, intakt geblieben sind. Eine dritte Schwierigkeit bilden auch hier die anscheinend kolossalen Verschiedenheiten einzelner Personen.

Die physiologischen Versuche widersprechen sich in so hohem Grade, daß es keinen Zweck hat, sie hier anzuführen, zumal sie eine beträchtliche Fachkenntnis voraussetzen. Indessen scheint aus der Gesamtheit der Tatsachen hervorzugehen, daß der Geschmackssinn, besonders bei Verletzungen alteriert wird, die die Gegend des Hippocampus²⁾ und ferner auch die untere Partie des Temporallappens³⁾ berühren. Nach Gortschkow⁴⁾ ist das Geschmackszentrum sehr ausgebreitet. Er nimmt — nach Versuchen an Hunden — die Existenz von getrennten unabhängigen Zentren an, die von den verschiedenartigen Geschmacksempfindungen (sauer, süß, bitter, salzig) betroffen werden⁵⁾. Nur die

¹⁾ Unter Rindenzentren versteht man an der Oberfläche des Großhirns, das aus einer rechten und linken Hemisphäre besteht, mehr oder minder scharf begrenzte Bezirke und Felder, an welche die Ausübung einer bestimmten Leistung geknüpft ist.

²⁾ Der Hippocampus (Ammonshorn) ragt als weiße Erhebung in das Unterhorn hinein. Letzteres bildet den unteren Abschnitt jedes Seitenventrikels (einer Höhlung der Großhirnhemisphären).

³⁾ Temporallappen ist der Teil des Gehirns, welcher der Schläfengegend zunächst liegt.

⁴⁾ Dissertation, Petersburg, 1901. Neurolog. Centralbl. 20, 1092.

⁵⁾ Über die Qualitäten des Geschmacks siehe S. 20.

vorderen unteren Abschnitte des der dritten und vierten Windung entsprechenden Rindengebietes haben Beziehungen zum Geschmacksinn. Doppelseitige Zerstörung dieses Gebietes vernichtet ihn, einfache verursacht hauptsächlich kontralaterale Störungen. Durch Reizung der Geschmackssphären lassen sich Zungen- und Schluckbewegungen auslösen. Beim Affen erfolgen Kau- und Schluckversuche auf Reizung des unteren Teiles der Zentralwindungen. Das spricht dafür, daß die Geschmackssphäre des Affen in der Region des sog. Operculums ihren Sitz hat, und eben diese Annahme dürfte auch für den Menschen zutreffen. Doch ist sie nicht ohne vielfachen Widerspruch geblieben.

Die Kliniker sind nicht glücklicher als die Physiologen gewesen, haben aber immerhin eine Reihe von Tatsachen beobachtet, die eine schließliche Klärung der Frage erhoffen lassen. Sie haben Störungen des Geschmacks besonders bei Verletzung der Hirnbasis beobachtet, sehr selten bei Affektionen innerhalb des Hirns. Aus der Beobachtung mehrerer charakteristischer Krankheitsfälle und Versuchen C. Lombrosos an lebenden Menschen schließt J. Grasset, daß das Rindenzentrum des Geschmacks im mittleren Teil der Windung des Hippocampus und benachbarter Regionen liegt. Das gesamte von Physiologen und Klinikern herbeigebrachte Material führt zu dem Resultat, daß das Geschmackszentrum eine große Ausdehnung hat und daß Verletzungen, die mehrere Windungen der Hirnbasis treffen, nötig sind, um eine augenfällige Schädigung des Sinnes herbeizuführen.

3. Funktionieren des Geschmacksapparates.

Das Funktionieren des Geschmacksapparates tritt in normaler Weise dadurch ein, daß die schmeckende Substanz die Zunge oder die anderen mit Geschmacksorganen versehenen Teile der Mundschleimhaut berührt. Es wird mit Ausnahme der Kehlkopfschleimhaut fast die gesamte schmeckende Oberfläche getroffen. An den Seiten des Zungengrundes, wo die Geschmacksorgane besonders zahlreich sind, findet meist eine Stagnation der Mundflüssigkeit statt, begünstigt durch die Gräben, welche die Papillae circumvallatae umgeben, bzw. durch die Furchen an den Papillae foliatae. Die pilzförmigen Papillen der Vorderzunge verfügen nicht über derartige Vorrichtungen. Daher kommt es, daß Geschmackseindrücke im hinteren Teile der Mundhöhle viel länger als im Vorderteil haften.

Was der Laie „schmecken“ und „kosten“ nennt, ist nach H. Zwaardemaker gewöhnlich ein Riechen, das aber vom Nasenrachenraum, von den Choanen, den hinteren Öffnungen der Nasengänge, ausgeht. Während des Schlingens ist die Nasenrachenhöhle abgeschlossen und ein Riechen unmöglich. Dieses tritt erst unmittelbar darauf, beim Ausatmen, ein, wenn also die Flüssigkeit oder Speise schon den Mund verlassen hat. Deshalb ist der Anteil, den der Geruch an dem Erkennen und Unterscheiden der schmeckenden Substanzen hat, sehr groß. So kann man Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, desgl. Salz-

säure und Buttersäure¹⁾ nicht mehr voneinander unterscheiden, wenn man die Nase zuhält und das Schlingen vermeidet. Nur die Qualitäten süß, sauer, salzig und bitter werden durch bloßes Schmecken ohne Zuhilfenahme der Geruchsorgane erkannt. Diese Theorie vom „gustatorischen Riechen“ wird aber durch exakte Experimente widerlegt. Denn wenn man den Nasenraum durch vollständige Tamponade vom Rachenraum abschließt²⁾ oder an Patienten mit doppelseitigem Choanenverschluß operiert, dann wird der süße Geschmack des Chloroforms nicht mehr wahrgenommen. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man während des Versuchs die Mund- und Nasenhöhle mittelst des Gaumensegels durch anhaltende Phonation eines Vokals trennt³⁾.

Daß Geschmacks- und Geruchssinn voneinander unabhängig sind, kann man daraus ersehen, daß es Kranke gibt, die nur den ersten eingüßt haben. Bei Versuchen mit Chloroform kann man den ätherischen Geruch und den süßen Geschmack sowohl räumlich als zeitlich getrennt wahrnehmen, und durch passende Wahl der Bedingungen kann man einzelne dieser Qualitäten gesondert zur Wahrnehmung bringen⁴⁾.

In der Literatur wird sehr häufig „süßlicher Geruch“ als Charakteristikum einer Verbindung erwähnt. Es dürfte dann meist eine Verwechslung mit Geschmack vorliegen. Doch wird auch manchmal, z. B. beim 2,4,6-Trimethylchinolin, ausdrücklich der Geschmack als bitter, der Geruch als süßlich bezeichnet. Wir haben schon Seite 10 darauf hingewiesen, daß es auch riechende Geschmacksstoffe gibt.

Zu den Geschmacksknospen gelangt die in der Mundhöhle befindliche Lösung auf dem Wege der Diffusion oder dadurch, daß die in den Spalten enthaltene Flüssigkeit beim Andrücken der Zunge an den Gaumen ausgepreßt und beim Nachlassen des Drucks aufs neue eingesogen wird.

Bewegungen der Zunge sind beim Schmecken und Kosten nicht unbedingt nötig, steigern aber die Empfindlichkeit, weil sie das Eindringen der Lösung in die Furchen begünstigen. So schmeckt man z. B. Flüssigkeiten auf dem hinteren Teile des Zungenrückens erst dann deutlich, wenn die Zunge bewegt oder an den Gaumen gedrückt wird⁵⁾. Durch Kaubewegungen wird die Bildung und der Erguß des Speichels und indirekt auch das Schmecken begünstigt.

Der Vorgang der Geschmackswirkung wurde schon oben in groben Zügen dargelegt. Aber einige Detailfragen bedürfen noch eingehenderer Besprechung.

Die Geschmackserregung wird durch mechanischen Reiz nicht hervorgerufen. Sie ist ausschließlich das Ergebnis chemischer Reaktionen. Wir wissen nicht, warum eine bestimmte Substanz diesen oder jenen Geschmack erzeugt. Aber sicher ist, daß ganz bestimmte Beziehungen zwischen der Konstitution der Körper und der Geschmacksqualität be-

¹⁾ C. Th. Becker und R. O. Herzog, H. 52, 499.

²⁾ H. Beyer, Ztschr. f. Psychol. u. Physiol. der Sinne 35, 260.

³⁾ W. A. Nagel, *ibid.* 35, 268.

⁴⁾ A. Rollet, Pflügers Archiv 74, 383.

⁵⁾ A. Fick, Lehrbuch der Anatomie und Physiol. der Sinnesorgane 1864, 83.

stehen, auf die wir später ausführlich zurückkommen. Aber auch andere Beobachtungen sprechen dafür, daß die Wirkung der Geschmackskörper chemischer Natur ist. Das Funktionieren des Geschmackapparates ist nämlich an bestimmte Temperaturen gebunden. Nach E. H. Weber¹⁾ empfindet die Zunge bei 50—52,5° den süßen Geschmack nicht mehr. Als beste Temperatur für Geschmacksempfindung wird von den verschiedenen Autoren 10—20°, 10—30° und 20—30° angegeben. Falls die Temperatureinwirkung während des Kostens stattfindet, dann sind (nach F. Kiesow) Schwankungen von 0—30° bedeutungslos. Wenn man allerdings sehr heißen Kaffee tief einschlürft, dann weiß man nicht, ob er gezuckert ist oder nicht. Hat aber die Temperatureinwirkung vor dem Schmecken stattgefunden, dann ist ihr Einfluß sehr groß. Behandelt man die Zunge einige Zeit mit Wasser von 0° oder 50°, dann kann sie in den nächsten 10 Sekunden selbst sehr konzentrierte — namentlich salzige, süße und bittere — Lösungen nicht schmecken. Der saure Geschmack wird durch Wärme gar nicht, durch Kälte fast gar nicht beeinträchtigt. Schreiber kommt zu abweichenden Resultaten. Er findet, daß unterhalb der günstigsten Temperatur (30—40°) Lösungen wesentlich konzentrierter sein müssen, um noch gerade perzipiert zu werden. So empfindet man eine 0,1 proz. Zuckerlösung normaler Temperatur deutlich als süß, bei 0° erst, wenn sie 0,4 proz. ist. Für Kochsalz sind die entsprechenden Zahlen 0,05 und 0,25, für Chininchlorhydrat 0,0001 und 0,003, für Citronensäure 0,0025 und 0,003.

Es ist völlig unentschieden, ob die chemische Reaktion, die die Geschmackswirkung bedingt, schon im Oberflächenbereich der peripherischen Nervenfasern der Geschmackszellen stattfindet oder im Bereich der Zellkörper im Inneren der Geschmacksknospen, oder ob die schmeckenden Körper im Zellenprotoplasma Konstitutionsveränderungen hervorbringen, die einen Nervenreiz auszulösen imstande sind. Es spricht mancherlei dafür, daß der Reiz an der Oberfläche der Geschmackszellkörper stattfindet und dann auf die Nervenfasern übertragen wird.

Durch den Geschmacksporus dringen die schmeckenden Flüssigkeiten in das Innere der Knospen und kommen dadurch mit den tiefstliegenden Nervensträngen in Berührung. Es ist klar, daß die dem Porus benachbarten Nervenstränge zunächst von den Geschmacksstoffen erregt werden. Eine gewisse Zeit verläuft selbst bei stärkster Reizung zwischen der Berührung der Geschmacksknospe und der Empfindung. Diese Zeit ist z. B. bei der Verwendung von Chininchlorhydrat recht beträchtlich. Der Geschmack verharrt deshalb auch noch mehrere Minuten, nachdem man den Mund sorgfältig ausgespült hat. Die Zeit, welche zwischen Einwirkung und Empfindung liegt, ist für bittere Substanzen länger als für alle anderen. Wenn man deshalb eine Mischung von süßer und bitterer Lösung in den Mund bringt, so wird zunächst süß und dann erst bitter empfunden. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn man

¹⁾ Arch. f. Anat. und Physiol. 1847, 342.

Mischungen bitter und salziger oder saurer Körper kostet. Sie erklärt sich leicht aus der Tatsache, daß die für Bitterstoffe besonders empfindlichen Geschmackspapillen vermöge ihrer anatomischen Verteilung schwerer zugänglich sind als die anderen Papillen. Durch zahlreiche Versuche ist man zu Mittelwerten der Reaktionszeit gelangt¹⁾. Doch sind die Abweichungen sowohl verschiedener Beobachter wie der Resultate untereinander außerordentlich groß. Das kann durch anatomisch-physiologische Verhältnisse bedingt sein oder durch den irritierenden Einfluß gleichzeitiger Tastempfindungen usw. Jedenfalls sind die längeren Reaktionszeiten die richtigeren.

Die Papillen, welche den Geschmacksreiz zunächst aufnehmen, zeigen untereinander große funktionelle Verschiedenheiten, indem sie für die verschiedenen Geschmacksarten in sehr differenter Weise ausgestattet sind²⁾. So wird z. B. aus einem Gemisch von Chinin und Zucker auf der einen Papille süß, auf der andern bitter herausgeschmeckt. Die eine oder andere Kategorie fehlt mancher Papille ganz. So besaßen z. B. von 125 Papillen 27 überhaupt kein Schmeckvermögen. Von den übrigen 98 reagierten 91 auf Weinsäure, 79 auf Zucker, 71 auf Chinin, 12 nur auf Weinsäure, 3 nur auf Zucker, keine nur auf Chinin. Es ist also nicht jede Papille für eine Geschmacksart spezifisch disponiert; wohl aber kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß jede einzelne Geschmacksknospe die Eigenschaft spezifischer Geschmackserregbarkeit hat. Unter der Annahme, daß eine Papille verschieden empfindliche Knospen beherbergt, manchmal auch zufälligerweise nur Knospen einer Art, erklären sich die Experimentalbefunde am ungezwungensten.

4. Geschmackserregung, Geschmacksqualitäten³⁾, Sitz des Geschmacks, Geschmacksbezeichnungen.

In erster Linie wird der Geschmack von chemischen Substanzen hervorgerufen, die vermöge ihrer Eigenart bestimmte Nervenfasern und -stränge reizen. Er ist von der Fähigkeit der Verbindungen, zu diffundieren⁴⁾ und sich im Zungenschleim zu lösen, abhängig. Gase, z. B. Kohlensäure, sollen nach einigen Autoren direkt die Geschmacksknospen beeinflussen. Die Dämpfe von Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Stickoxydul sollen süßlich schmecken, selbst wenn der Zungenschleim ausgetrocknet ist. Doch ist es zweifellos, daß zunächst eine Lösung der Dämpfe stattfinden muß. An der Oberfläche der Knospen wird stets bei

¹⁾ M. v. Vintschgau u. F. Kiesow, *Ztschr. f. Phys. und Psychol. d. Sinne* **23**, 453.

²⁾ H. Öhrwall, *Skandin. Arch. f. Physiol.* **2**, 1; A. Goldscheider und H. Schmidt, *Centralbl. f. Physiol.* **4**, 10; F. Kiesow, *Philos. Studien von W. Wundt* **14**, 567.

³⁾ Wir müssen unsere Ausführungen vielfach durch Versuche, die mit anorganischen Verbindungen angestellt sind, belegen. Diese wurden von den Forschern oft, und wenn es sich um salzig handelt, stets bevorzugt.

⁴⁾ Nicht diffundierbare kolloidale Lösungen sind nach Graham geschmacklos, cf. S. 74.

Einwirkung eines Reizes eine gewisse Menge Feuchtigkeit abgesondert. Sie genügt, um den reagierenden Stoff in Lösung zu bringen.

Die Elektrizität ist ein Erreger des Geschmacksapparates. Mit ihrer Hilfe kann man eine Topographie der Geschmacksempfindlichkeit schreiben. Legt man den positiven Pol an den Rücken, den negativen an die Spitze der Zunge, so spürt man einen sauren, bei Stromwechsel einen alkalischen Geschmack. Diese Beobachtung wurde zuerst von Sulzer 1752, später von A. Volta 1792 gemacht. A. v. Humboldt hat die Frage aufgeworfen, ob der Strom eine direkte Reizwirkung ausübt, oder ob er die im Zungenschleim gelösten Substanzen elektrolytisch zerlegt, so daß nur die Dissoziationsprodukte geschmeckt werden. J. Rosenthal¹⁾ ließ zwei Personen, die mit je einer Hand einen Pol einer Batterie faßten, sich mit der Zungenspitze berühren. Dann hatte die eine einen sauren, die andere einen alkalischen Geschmack. Bei einem anderen Versuch wurde saurer Geschmack wahrgenommen, ohne daß blaues Lackmuspapier sich rötete. Diese Experimente beweisen aber nur, daß die Zunge empfindlicher als Lackmuspapier ist, oder daß die Elektrolyse nicht in der Speichelflüssigkeit selbst stattfinden müsse, sondern auch innerhalb der Gewebe, ja innerhalb der Geschmacksknospen selbst stattfinden kann. Der Kathodengeschmack erweist sich bei genaueren Versuchen als nicht einheitlich. Er enthält häufig eine bittere und süße Komponente, davon abgesehen, daß er mit brennenden und stechenden Tastempfindungen vergesellschaftet ist. Er ist ferner in den verschiedenen Zungenregionen verschieden. Die Erscheinungen sind recht kompliziert, die Angaben außerordentlich ungenau und sich oft widersprechend. Aber keine spricht gegen die elektrolytische Theorie, wohl aber manche für sie, so daß sie vorderhand als richtig anerkannt werden muß.

Durch mechanischen Druck kann man nicht, wie manche Autoren behaupteten, einen — sauren oder bitteren — Geschmack hervorrufen. Es lag eine Selbsttäuschung der betreffenden Forscher vor, wie leicht experimentell nachweisbar ist (W. Wundt, F. Kiesow).

Schon bei Neugeborenen beobachtet man eine ausgesprochene, nicht mehr vage Geschmacksempfindung²⁾. Es unterscheidet verschiedene Geschmacksqualitäten und bringt das zum Ausdruck. Saccharin erzeugt z. B. starke Lustgefühle, die übrigen Substanzen das Gegenteil. Am unangenehmsten wurde Chinin empfunden. Saccharin korrigierte oft die Unlustgefühle.

Die Klassifikation der Geschmacksarten ist schwierig, weil Verwechslungen mit Geruchs- und Tastempfindungen häufig vorkommen. Auf derselben Papille kann man vier verschiedene Empfindungen haben, solche des Gefühls, des Schmerzes, der Temperatur und des Geschmacks, deren Gesamtheit von M. v. Frey unnützerweise ein „Quatrimon“ genannt wurde. Nur bei gespanntester Aufmerksamkeit kann man die verschiedenen Eindrücke auseinanderhalten. So beob-

¹⁾ Arch. f. Anatom. u. Physiolog., physiol. Abt., 1860, 217.

²⁾ A. Lichtenstein, Jahrbuch für Kinderheilkunde und physische Erziehung 37, 76.

achtet man bei kräftigem Einziehen von Chloroformdämpfen deutlich in den verschiedenen Teilen der Nase und des Mundes 1. den ätherischen Geruch, 2. ein Kältegefühl, 3. süßen Geschmack, 4. wiederum Kältegefühl, 5. Brennen. Die Trennung von Geschmacks- und Geruchsempfindung ist relativ leicht. Man kann durch Behandlung der Zunge mit Gymnemasäure¹⁾ bestimmte Geschmacksempfindungen (süß und bitter) ausschalten. Man kann ferner Versuche mit Personen anstellen, die an Anosmien (Verlust des Geruchsvermögens) leiden, um Geruchsreize zu vermeiden. Es genügt aber auch schon, während des Schmeckens die Nasenlöcher zusammenzukneifen. Dann werden die Geruchspartikel von der Respirationsluft nicht in die Nasenhöhle mitgerissen, und man erhält die Geruchs- und Geschmacksempfindungen getrennt. Es ist eine Täuschung, wenn man ein Stück Kampfer auf der Zunge zu schmecken glaubt. Sobald man die Nase zuhält, schwindet der Geschmack, und man empfindet nur ein Stechen²⁾. Es lag also eine Geruchswirkung vor. Es gibt Substanzen, die nur Tast- oder Tast- und Geruchs- oder Tast- und Geschmacks- oder schließlich Tast-, Geruchs- und Geschmacksempfindungen auslösen.

Galien unterschied 8, Haller 12 Geschmacksarten (süß, bitter, sauer, herb, scharf, salzig, urinös, alkoholisch, aromatisch, ekelhaft, faulig), Linné 10, A. Bain 6 (sauer, süß, bitter, salzig, alkalisch und adstringierend). W. Wundt unterscheidet sauer, süß, bitter, salzig, alkalisch und metallisch. Die weitaus größte Zahl der Physiologen erkennt heute als selbständige Geschmacksqualitäten nur 4 an: süß, bitter, sauer und salzig. Jeder andere Geschmack ist eine Mischung verschiedener Empfindungen und läßt sich nach Ausschaltung von Geruchs-, Tast- und Temperatureindrücken einer der vier Arten einreihen. Der komplizierte Geschmack mancher Stoffe setzt sich vielfach, wenn es sich um Leiter der Elektrizität handelt, aus dem einzelner Bestandteile, die der Dissoziation durch Wasser ihre Entstehung verdanken, additiv zusammen. Man muß aber auch annehmen, daß chemisch einheitliche Nichtleiter einen aus einzelnen Partialgeschmacksarten zusammengesetzten Empfindungskomplex verursachen können.

Der alkalische, laugige Geschmack ist keine selbständige Geschmacksqualität, sondern nach W. Nagel eine Mischempfindung aus bitter, salzig und sensibler Erregung³⁾. Man geht aber wohl nicht fehl, wenn man besser annimmt, daß die Empfindung des Laugigen mit dem Geschmack überhaupt nichts zu tun hat, weil dieselbe Empfindung von Laugen wie auf der Zunge, so auch auf allen anderen Partien der Haut und Schleimhaut ausgeübt wird, und weil Kombinationen reiner Geschmacksqualitäten niemals das Gefühl des Laugigen auslösen.

¹⁾ Siehe S. 53.

²⁾ Die Beobachtung, daß man durch Zuhalten der Nase die Geruchsempfindung ausschließen kann, wurde von M. Chervreul, Journ. de physiol. experim. et patholog. de Magendie 4 (1824), gemacht.

³⁾ A. Goldscheider und H. Schmidt, Centralbl. f. Physiol. 4, 101; cf. W. Sternberg, Geschmack und Geruch, 1908, 76.

Im metallischen Geschmack sind sicher einige der vier anerkannten Geschmacksarten enthalten, das Saure und Süße. Nach A. Herlitzka¹⁾ berührt er das Geschmacksorgan überhaupt nicht, sondern ist eine Geruchssensation. Bei organischen Verbindungen findet er sich nicht allzuoft, am häufigsten noch, wenn ihnen ein Schwermetall (Silber, Quecksilber, Blei, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel) in Salzform angehört, oder bei metallorganischen Substanzen, wie z. B. Triisoamylstibin, Wismutäthylnitrat usw. Es gibt aber auch rein organische Verbindungen, wie Pentachlororcin, Strychnin, Benzilsäure, denen man metallischen Geschmack nachsagt. Doch dürfte in solchen Fällen wohl meist eine vage, ungenaue Beobachtung vorliegen. Fast immer ist dieser Geschmack mit süßem, saurem, bitterem und adstringierendem vereint.

Letzterer beruht auf einer Veränderung der Nervenendigungen des Tastsinns, selten auch des Geschmackssinns. Er wird bei einer beträchtlichen Zahl organischer Verbindungen rein beobachtet, vielfach auch mit süß, sauer oder bitter, niemals mit salzig zusammen. Mehrere Substanzen schmecken sauer, bitter und adstringierend, nur zwei (Atraktylsäure und Digallussäure) sauer, bitter, adstringierend und süß.

Fade ist nach J. Henle²⁾ der Eindruck von Lösungen, die ärmer an Salz sind als der Speichel, nach H. Öhrwall der Mangel des Geschmacks, wenn man einen erwartet hatte.

Innerhalb der vier Kategorien kann man Unterabteilungen nicht aufstellen, weil man verschiedenartig sauer, bitter usw. schmeckende Verbindungen nur durch Intensitätsdifferenzen oder durch die Anwesenheit anderer Geschmacks- (Gefühls-, Geruchs-) sensationen unterscheiden kann.

Die Lokalisation des Geschmackssinnes stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Bewegungen der Zunge breiten die Lösungen aus, so daß es schwer gelingt, bestimmte Punkte der Zungenoberfläche zu treffen. Außerdem verdünnt der Speichel die Flüssigkeiten. Zur Verhinderung der Diffusion ist es zweckmäßig, die zu reizenden Punkte mit Pergament zu umgeben.

In einem Falle von angeborener Atrophie der Zunge bestand normale Geschmacksempfindung, die also ihren Sitz an der Gaumenwölbung haben mußte. In einem anderen Falle war die Zunge infolge von Krebs durch Operation entfernt worden. Dennoch wurden die verschiedenen Geschmacksqualitäten deutlich unterschieden. Diese Versuche beweisen nur, daß außer der Zunge noch andere Mundpartien von Geschmacksstoffen irritiert werden können.

Die Geschmacksoberflächen empfinden die Geschmacksarten nicht mit der gleichen Energie. Basis und Ende der Zunge sind am empfindlichsten, dann kommen nacheinander die Spitze, die Seiten, das Gaumensegel. Die Säuren werden am besten an der Spitze und an den Seiten

¹⁾ Arch. di fisiol. 5, 217.

²⁾ Anthropol. Vorträge, 2, 18.

wahrgenommen, die Basen am letzten Drittel der Zunge, sauer, salzig, stechend und adstringierend an der Spitze, metallisch und bitter an der Basis.

Der Nervus pharyngoglossus ist der wichtigste, aber nicht der alleinige Träger des bitteren Geschmacks.

J. Guyot und Admyrauld A. Stich und A. Klaatsch haben sich von älteren Forschern am meisten um die Lokalisation des Geschmackssinnes verdient gemacht. Unter neueren Gelehrten sind die Meinungsverschiedenheiten besonders groß, wenn es sich um andere Mundpartien als die Zunge handelt.

Bestimmte wohl definierte Körper rufen an verschiedenen Teilen der Zunge verschiedene Geschmacksempfindungen hervor, so besonders Kaliumacetat und Chlorkalium. Ersteres Salz schmeckt sauer an den Seiten und Spitzen der Zunge, bitter im Bereich der caliciformen Papillen; letzteres schmeckt salzig auf der Vorderhälfte, bitter auf der Hinterhälfte der Zunge. Ähnlich verhält sich Kalisalpeter. Die beiden vorderen Drittel sind empfindlicher für salzigen, sauren und süßen Geschmack, das hintere Drittel für bitter. Ebenso haben Chininchlorhydrat, Kochsalz und viele andere Stoffe¹⁾ am vorderen und hinteren Teil der Zunge verschiedenen Geschmack. Es scheinen danach recht viele Substanzen je nach der Applikationsstelle verschieden zu schmecken. Es seien angeführt:

	vorn:	hinten:
Kaliumfluorid	kühlend, salzig.	süßlich.
Kaliumacetat	brennend, sauer, scharf.	bitter, ekelhaft.
Kalisalpeter	kühl, scharf.	bitter, fade.
Alaun	sauer, kühl, styptisch.	süßlich.
Natriumsulfat	salzig.	bitter.
Bleiacetat	kühl, scharf, styptisch.	süß.
Oxalsäure	scharf.	bitter.
Chininbisulfat	scharf, sauer, kühl.	sehr bitter.

Sehr verdünnte Kali- und Natronlauge schmeckt an der Spitze süß, aber qualitativ deutlich anders als an den Rändern der Zunge, an der Spitze wie Kohlehydrate, an den Rändern wie Bleizucker. Aus leicht begreiflichen Gründen hat man bei Anstellung dieser Versuche die anorganischen Stoffe bevorzugt. Doch haben die gewonnenen Resultate allgemeine Gültigkeit. Sie sind ferner unbestreitbar, wengleich W. Sternberg ihre Richtigkeit nicht anerkennen will. Dieser Gelehrte will obige Tatsachen durch die Annahme erklären, daß viele Menschen dem Geschmack gegenüber schwach- oder stumpfsinnig sind. Es ist offensichtlich, daß diese Annahme nicht zur Erklärung der Verschiedenheit des Geschmacks ein und derselben Substanz, je nachdem sie am vorderen oder hinteren Ende der Zunge einwirkt, ausreicht.

¹⁾ W. Sternberg, Arch. für Anatomie und Physiologie 1898, 451 und 1903, 113.

Schreiber¹⁾ hat durch neuere, außerordentlich umfangreiche Versuche mit den vier Kardinalgeschmacksarten die Frage nach dem Sitze ihrer Empfindung sehr gefördert. Er wendet mehr oder weniger verdünnte Lösungen von Zucker, Kochsalz, Chininchlorhydrat und Zitronensäure an, die er unter Berücksichtigung aller Kautelen appliziert, und legt so vier Geschmacksfelder, die sich zum Teil decken, fest. Der hintere Teil der Rückenfläche der Zunge, die Ränder und Spitze sind für alle Geschmacksarten empfindlich. Die Schleimhaut im Bereich der caliciformen Papillen ist für alle Geschmacksarten empfindlicher als die anderen Mundpartien. Spitze und Ränder haben gleiche Empfindlichkeit. Die der ganzen Mundfläche ist feiner als die einer begrenzten Partie. Es wurden noch empfunden:

	von Zucker %	Kochsalz %	Citronensäure %	Chininchlor- hydrat %
an der Spitze d. Zunge . .	0,20	0,10	0,0050	0,0003
an den Rändern	0,20	0,10	0,0050	0,0003
a. d. caliciform. Papillen . .	0,15	0,08	0,0040	0,0002
an der ganzen Mundfläche .	0,10	0,05	0,0025	0,0001

Im Widerspruch zu Schreiber fand F. Kiesow²⁾ durch zahlreiche Experimente an isolierten Papillen und begrenzten Mundpartien, daß die caliciformen Papillen für bitter, die Spitze für süß, salzig und sauer besonders empfindlich sind. E. Toulouse und N. Vashide³⁾ haben eine vollständige Topographie der Geschmacksempfindungen ausgearbeitet. Die Forscher hatten ein sehr großes Versuchsmaterial zur Verfügung und arbeiteten unter Ausschaltung aller denkbaren Fehlerquellen mit einem besonderen Apparat. Versuchsmaterialien waren Zucker, Kochsalz, Chinin und Essigsäure. Die Autoren halten es für fraglich, ob sauer eine Geschmacksempfindung ist. Der Rand und die Oberfläche der Zunge sind empfindlicher als die Unterseite. Auf dem hinteren Teile der Zunge empfindet die Mittellinie weniger als die seitlichen Partien, das Gaumensegel weniger als die Zunge. Die Mandeln sind für alle Geschmacksarten empfindlich. Es hat wenig Zweck, die Zahlen, welche für die Empfindlichkeit der einzelnen Mundpartien für jede Geschmacksart gegeben werden, zum Abdruck zu bringen, weil zweifellos jede Abänderung der Versuchsbedingungen zu anderen Ergebnissen führen würde.

Da es dem Beobachter, der irgendeine neue chemische Verbindung hergestellt hat, nur darauf ankommt, ihre Eigenschaften genau zu beschreiben, so mengt er meist Geschmacks-, Geruchs-, Tast- und Temperaturangaben durcheinander und verwechselt häufig Geruch und Geschmack. Die sprachliche Bezeichnung der verschiedenen Sinnesindrücke wird ferner durch Ausdrücke wie angenehm und unangenehm kompliziert und erhält dadurch ein ganz subjektives und unkontrollier-

¹⁾ Studien über den Geschmackssinn, Moskau 1893.

²⁾ W. Wundts philos. Studien 14, 591.

³⁾ C. r. 130, 1216.

bares Gepräge¹⁾. Das Laienurteil identifiziert oft die Begriffe süß mit angenehm, bitter und sauer mit unangenehm und stellt die ersteren zu den letzteren in einen gewissen Gegensatz. Deshalb versuchen viele z. B. die Säure einer Limonade durch reichlichen Zuckerzusatz zu beseitigen. In Wirklichkeit liegen natürlich keine Gegensätze vor, ebensowenig wie sich rot und blau oder Citronen- und Veilchengeschmack befehlen.

Es muß anerkannt werden, daß sich viele Autoren redlich Mühe geben, die Wirkung ihrer Substanzen auf die Sinnesorgane möglichst exakt zu bezeichnen. Deshalb findet man außer den vier Kardinalgeschmacksarten auch vielfach die Tastbezeichnungen: sandig, herb, schrumpfend, pelzig, zusammenziehend, adstringierend, styptisch, kratzend, beißend, ätzend, brennend, kaustisch, stechend²⁾, prickelnd. „Insid“ = geschmacklos³⁾ und „Vertaubung“ = Anästhesie fand ich in der ganzen Literatur nur je einmal. Das Wort „fade“⁴⁾ kommt oft vor. Kühlend wirkt eine Substanz, wenn sie durch den Verdunstungs-, Schmelz- oder Lösungsprozeß Wärme bindet. Umgekehrt gibt es Substanzen (z. B. Hexamethylentetramin), die auf der Zunge ein Wärmegefühl auslösen, vielleicht infolge der Aufnahme von Krystallwasser. Ja selbst die paradoxe Kombination „kühlend und brennend“, also eine Verkuppelung ganz konträrer Empfindungen, kommt öfters vor (z. B. beim 2-Methyl-2,4-butandiol, Chloraldehydhydrat, Paraldehyd). Eine Unmasse von Worten gestattet, die feinsten Nuancen des Sinneseindrucks zum Ausdruck zu bringen und in mannigfacher Weise zu modifizieren:

rein; mild, indifferent, nicht charakteristisch, eigenartig, eigentümlich, undeutlich, deutlich, ausgeprägt, entschieden, ausgesprochen, charakteristisch, spezifisch, auffallend;

fast geschmacklos, vielleicht, kaum, kaum noch, eine Spur, etwas, leicht, schwach, mäßig, ziemlich;

sehr, stark, intensiv, ungemain, enorm, äußerst, beispiellos, unerträglich, überwältigend;

minder, weniger, schwächer, stärker;

durchdringend, penetrant, anhaltend, anhaftend, persistent, dauernd, nachhaltig;

schweiflig, zuckrig; süßlich, bitterlich, säuerlich; gewürzhaft, eisenhaft; nach Camphor, Menthol, Honig schmeckend; ester-, harz-, tinten-, gerbsäure-, campfer-, menthol-, kressen-, lauch-, pfeffer-, butter-, zuckerartig; lakritzen-, lauchähnlich; an Cumarin, Salpeter, Salmiak, Glaubersalz, Alaun erinnernd;

¹⁾ Anm. Im J. 1877, 531, las ich die Bezeichnung „angenehm petroleumartig“. Man wird nicht leicht ein subjektiveres Urteil finden können.

²⁾ Französisch „piquant“, das manchmal fälschlich mit „anregend“ übersetzt wird.

³⁾ Hierbei sei daran erinnert, daß das Calciumphosphat wegen seiner Geschmacklosigkeit ursprünglich Agusterde genannt wurde.

⁴⁾ Siehe S. 23.

ins Bittere gehend; allmählich sich entwickelnder Bittergeschmack; ölig, ranzig, tonisch bitter; angenehm, erfrischend (frische), anregend, aromatisch, widrig, widerlich, widerwärtig, ekelregend, scheußlich, Brechreiz bewirkend, (nauseabond).

Die Bezeichnungen der vier Kardinalgeschmacksarten sind Gattungsbegriffe geworden (Bitterstoffe, Süßstoffe, Säuren, Salze), desgleichen das Wort Zucker. Die Worte bitter und süß und ihre Übersetzung in die alten Sprachen sind vielfach zur Namengebung benutzt worden:

Bittersalz, Süßerde (Beryll), Leimsüß (Glykokoll);

Glycin, Glykol, Glycerin, Glykose, Glykogen, Glykokoll, Glykuronsäure, Glykosid, Phloroglucin, Glycyphyllin;

Sucrol, Saccharin, Dulcin, Dulcamarin;

Amarin, Amarsäure, Aurantiamarinsäure, Amarythrin, Convallamarin, Linamarin, Picamar;

Pikrinsäure, Pikrol, Pikoerythin, Pikoacotin, Gentiopikrin, Pinipikrin, Hyoscipikrin;

Styphninsäure, Paristypnin haben gleichfalls ihren Namen von ihrem Geschmack.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Worte süß, sauer und bitter ganz anders als das Wort salzig gebildet sind, und daß nur die ersten drei Diminutiva zu bilden imstande sind (süßlich, säuerlich, bitterlich). Dagegen werden alle vier Qualitätsbezeichnungen auch im übertragenen Sinne bildlich angewendet: süß, um etwas Schönes und Angenehmes, bitter, sauer und salzig, um etwas Unangenehmes anzudeuten.

Man wird zugeben, daß die oben angeführten Ausdrücke, in passender Weise kombiniert, genügen müßten, jedwede Art des Sinnesausdrucks präzise zu kennzeichnen, zumal man durch ihre Reihenfolge und durch Angabe des Vor-, Bei- und Nachgeschmacks weitere Variationen schaffen kann. In nicht mißzuverstehender Weise könnte das Ziel aber erst erreicht werden, wenn man eine Skala der Geschmacksempfindungen, charakterisiert durch ganz bestimmte chemische Individuen, festlegen und sich über eine einfache Technik des Schmeckens, die nach Möglichkeit die anderen Sinneseindrücke ausschaltet, einigen würde.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die verschiedenen Arten und Abarten des Geschmacks und der Nebenempfindungen. Bei den oft vorkommenden typischen Qualitäten wurden nur einige Beispiele, im übrigen möglichst alle bekannten angeführt. Viele Angaben hatte ich selbst zu prüfen Gelegenheit und konnte feststellen, daß sie subjektiver waren, als unbedingt nötig ist. Man möge also beim Lesen nicht vergessen, daß — cum grano salis — über den Geschmack nicht zu streiten ist. Quantitätsangaben wurden weggelassen. Man wird in der Tabelle für jede Geschmacksart und -abart eine Substanz finden können, die man zum Vergleich des Geschmacks mit dem einer neu gewonnenen heranziehen kann.

- Süß:** Glykol, Glycerin, Glykokoll, Rohrzucker, Phloroglucin, Saccharin, Glucin, Sucrol.
- Bitter:** Pikrinsäure, Phenylharnstoff, Glykosetriacetat, Phenylsulfonäthylalkohol, Strychnin.
- Sauer:** Ameisensäure, Citronensäure, Nitrodioxychinolin, 1-Ol-cyclohexantrion-2,4,5, Mellonwasserstoff.
- Süßlich:** 1-Weinsäuredimethylester, Xanthogensäureäthylester.
- Säuerlich:** Äthoxyacetylsalicylsäure, Bromacetylsalicylsäure.
- Salzig:** p-Dimethylaminobenzal-semicarbazon, 2-Aminoäthyl-o-toluylat-bromhydrat, 2-Aminoäthyl (propyl) anisat-bromhydrat, Arrhenal, Chloralantipyridin, p-acetanilidsulfonsaures Natrium, Amino-methylglykosid-chlorhydrat, dichlormethansulfonsaures Kali, Di-phenylsulfid-dimethylsulfat.
- Metallisch:** p-phenolsulfonsaures Silber, Äthylamin-quecksilbercyanid, Wismutäthylnitrat, methylsulfonsaures Silber, Silberacetat, Quecksilberacetat.
- Adstringierend:** Tannin, Trinitroresorcin, β -Hydrochinondisulfonsäure, Hexamethyltrimethylenglykol, Gallussäure, Aricin, Robinin.
- Alkalisch:** Phenylguanidin, β -Dipropylhydroxylamin.
- Laugenhaft:** Dimethylphenylacetamidin.
- Fade:** 1-Isoserin, Phenylalanin, (b) γ -Oxyprolin, Diaminokorksäure, Diaminosebacinsäure.
- Kühlend:** Glycinamid, 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5.
- Herb:** 1,8-Naphtholsulfonsäure.
- Stechend:** 2-Nitroäthylalkohol, 3-Nitropropanol, Trichlorisopropylalkohol.
- Beißend:** 1,8-Dioxynaphthalin, Monoäthyl-o-aminophenol.
- Scharf:** 2-Brom-2-nitropropanol.
- Ätzend:** m-Oxybenzaldehyd, Veratrol, Äthylquecksilberoxyhydrat.
- Brennend:** Salicylaldehyd, 4-Chlor-8-naphthol, Dinitroglycerin, Methylendiacetat, Borneol.
- Anästhesierend:** p-Aminobenzoessäureäthylester, β -Dimethylamino- α -benzoyloxyisobuttersäureäthylester.
- Bittermandelölartig:** p-Oxybenzaldehyd.
- Mentholartig:** 1-Methylcyclohexanol-3.
- Aromatisch:** m-Nitrobenzoessäureäthylester.
- Geschmacklos, dann süß:** phenyloxyisocrotonsaures Natrium, naphthionsaures Natrium.
- Geschmacklos, dann bitter:** Thiobiazolon- α -thiol, Chinincarbon-säureanilid, Amarin, d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin, Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin, Leucylglycinanhydrid, Buxin, Olivetorsäure.
- Geschmacklos, dann bitter und anästhesierend:** Thermodin.
- Geschmacklos, dann stechend, kratzend und zum Husten reizend:** Divaricatsäure.
- Geschmacklos, dann bitter, dann stechend, kratzend und zum Husten reizend:** Divaricatsäure.

Süß und bitter: Anhydroglykose, Glycerinaldehyd, p-Chlorsaccharin, Pyrrolin- α -carbonsäure, d-Valin, o-kresolphthaloylsaures Natrium, Pikoerythrin, Milchsüßholzwurzel, Dimethyltrimethylenglykol, Mannitanhemiacetat, Hexylglycerin.

Süß, dann bitter: Hexamethylentetramin, Aloin, μ -Methyl- β -oxythiazol- α -carbonsäureacetylureid, basisches Chininsaccharin, p-Methylsaccharin, p-Fluor- und p-Bromsaccharin, β -Aminoisovaleriansäure, nitro-p-toluyl-o-benzoësaures Natrium, Chloräthylenoxyd, Bromäthylenoxyd, Styrcit, Anhydrosorbit, Lactobiotit, o-Cyclohexandiol, o-Di- α -oxyäthylbenzol, Chinit, α -Glykoheptonsäurelacton, Phloridzin, α -Äthylglykosid, Rhamnose, Quercitrin, Furylalanin, β -Glykol-d-glykosid, Argyrin, β -Glykosidoglykolsäureamid.

Süß, dann widerlich bitter: m-Chlorphenylalanin.

Süßlich und bitter: Olivil, Ekgonin, α -Oxy-n-butyronitril, Amino-mercaptan-chlorhydrat, Isovaleriansäureguajacolester, β -Oxy- α -pyrrolidon, Morin, Cholalsäure, Taurocholsäure, 4-Methylpentandiol-1,4, Methylenbromojodid, 2-Diazo-4-nitrophenol.

Süßlich, dann bitter: Magnesiumbenzoat, Methyläthylmaleinimid, n-Butyramid, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, m-Nitrobenzoësaure, Methylphloroglucin, Euxanthinsäure, Luteolin, Diäthylenalkohol, Chinovit.

Süß, dann bitterlich: o-Chinit, Methylglyceraldehyd.

Süßlich, dann bitterlich: Buttersäureäthylester.

Süß, dann bitterlich brennend: Äthylnitrat.

Süß, dann nach bitteren Mandeln: m-Tolunitril.

Brennend süß, danach bitter: Pyrocinchonimid.

Süßlich, dann kratzend und bitterlich: Saponin, Senegin.

Süßlich, dann prickelnd bitter: Dimethylacrylsäure.

Bitter und süß: l-Leucyl-d-valin, p-Nitrophenyl- α -aminopropionsäure, o-chlortoluolphthaloylsaures Natrium, o-guajacolsulfonsaures Kalium, amylschwefelsaures Blei, Rhinanthin, Trimethylmethylrhamnosid, Pentachloräthan, Hexylenglykoloxyd, Amarythrin, m-Nitrobenzoylbenzoësaure.

Bitter, dann süß: o-Benzoylbenzoësaure, ψ -cumolsulfonsaures Natrium, acetophenonoximsaures Natrium, β -Naphthylbenzglykocyamin, p-aminoazobenzolsulfonsäure, p-methoxyacetophenonoximacetsaures Natrium, o-nitrobenzaloximacetsaures Natrium, l-Leucyl-d-tryptophan, ψ -butylxyolphthaloylsaures Natrium, desoxybenzoïn-o-carbonsaures Natrium, acenaphthenphthaloylsaures Natrium, 2¹,4¹-dimethoxy-o-benzoylbenzoësaures Natrium, o-xyolphthaloylsaures Natrium, o-kresolmethylätherphthaloylsaures Natrium, p-xyolphthaloylsaures Natrium, 2¹,5¹-Dimethoxy-o-benzoylbenzoësaures Natrium, Fluorescinnatrium, guajacolacetsaures Natrium, o- und p-kresoxylessigsäures Natrium, Phenolphthalin, 3,5-dibrom-2,4-dioxybenzoylbenzoësaures Natrium, 2,4-dioxybenzoylbenzoësaures Natrium, 3¹-nitro-4¹-dimethylaminobenzophenon-o-carbonsaures Natrium, kairolinphthaloylsaures Natrium,

- α -oxynaphthoyl-o-benzoäsaures Natrium, dimethyl-m-toluidinphthaloylsaures Natrium, α -naphthoyl-o-benzoäsaures Natrium, ψ -cumolphtaloylsaures Natrium, Dioxydiphenylsulfon, methylhexylcarbinolschwefelsaures Baryum, p-äthyltoluyl-o-benzoäsaures Natrium, s, m-xylenolmethylätherphtaloylsaures Natrium.
- Bitter und süßlich: cholalsaure Salze, Glykocholsäure, Tetrachloräthyläther, 2,3-Dichlorhexan.
- Bitterlich und süß: Hexenylglycerin.
- Bitterlich, dann süßlich: äthylschwefelsaures Natrium, Asaprol, Phenylbenzglykocynamin.
- Bitter und süßlich kühlend: Methylendioxyaceton, Mentholmaltosid.
- Bittersüß, dann scharf: Nitro-m-oxybenzonitril.
- Bittersüß, brennend: Nitrostyrol.
- Brennend bitter, dann süß: methyldiphenylaminsulfonsaures Natrium, benzalacetophenonoximacetsaures Natrium, benzophenonoximacetsaures Natrium, diphenylmethanphtaloylsaures Natrium, p-bromtoluolphthaloylsaures Natrium, anthracenphtaloylsaures Natrium, styrolphtaloylsaures Natrium, diphenylätherphtaloylsaures Natrium.
- Brennend bitter, dann süßlich: Diacetylresorcin.
- Bitter, sauer, zusammenziehend, dann süß: Digallussäure.
- Sauer, zusammenziehend, dann bitter süß: Atraktylsäure.
- Süß und sauer: Methylasparaginsäure, Manninotriionsäure, Nitromethylisoxazon, Salicylsäure, Chloride von $C_{13}H_{28}O_3N_2$ und $C_{13}H_{28}O_5N_2$.
- Süßlich-sauer: Äthylweinsäure.
- Sauer und süß: 1-Ol-cyclohexantrion-2, 4, 5, Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure.
- Säuerlich-süß: m-Aminobenzoäsaure.
- Sauer-süß, adstringierend, brennend: Bleiacetat.
- Scharf, sauer, dann süßlich: Alloxansäure.
- Süßlich, dann salzig: Lithiumacetat.
- Süßlich, dann salzig und kühlend: äthylschwefelsaures Kali, äthylselensaures Kalium.
- Salzig und süß: sulfocamphylsaures Baryum.
- Salzig, dann süß: p-äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Kalium.
- Süßlich, alkalisch: zimtsaures Natrium.
- Alkalisch, dann süßlich: valeriansaures Kalium.
- Stechend alkalisch, dann süßlich: valeriansaures Baryum.
- Süß, metallisch: Brechweinstein.
- Süß, dann metallisch; Nickelacetat.
- Süßlich, metallisch: Cadmiumformiat, methylsulfonsaures Silber, monochlormethylsulfonsaures Silber, trichlormethylsulfonsaures Silber.
- Süß, metallisch zusammenziehend: Bleiformiat, Bleiacetat.
- Süß und zusammenziehend (adstringierend): 3,5-Dibromphenylalanin, Guajacol.

- Süß, dann zusammenziehend: monochlormethylsulfonsaures Blei.
 Süßlich und zusammenziehend: Trimethylamin-alaun.
 Süßlich, dann zusammenziehend: Suberylglykolsäure.
 Süß, herb: trichlormethylsulfonsaures Blei.
 Süßlich-herb: Aluminiumtartrat.
 Herb, dann süßlich: Phloretinsäurephloroglucid.
 Süßlich-schrumpfend: valeriansaures Eisen.
 Süß und kühlend: Glykolsäurehydrazid, Dioxyaceton.
 Süß und fade: (nat)l-Serin.
 Süßlich-fade: (b)n-Methyl- γ -oxyprolin.
 Fade und süßlich: Diacetylornicin, Glykolsäureamid.
 Süß und kratzend: Phenyläthersalicylsäure.
 Süßlich, dann kratzend: Isobutyrylformaldehyd.
 Kratzend süßlich: p-Bis-azimidobenzol.
 Kratzend, dann süßlich: Jalapinsäure.
 Kratzend-adstringierend, dann süßlich: Thamnolsäure.
 Süßlich und scharf: 2-Methyl-4-chlorthiazolcarbonsäureäthylester,
 Chlorbrommethan, α -Methylthiazolcarbonsäureäthylester.
 Süß, dann scharf: Önanthol, Chloralalkoholat.
 Süßlich, dann scharf: 2,4-Dichlorphenolacetat.
 Süßlich-scharf und beinahe metallisch: Äthylglykokoll.
 Scharf und süß: Octandiol-2,7.
 Scharf und süßlich: β -Hexylenmonochlorhydrin.
 Süß und brennend: Jodäthylenchlorobromid, α -Trichlorpropylen,
 Dibromfluorhydrin, γ -Pentenylglycerin, Butantriol-1,2,4, Amylnitrat,
 Äthylenbromnitrat, o- und m-Oxyphenylazimid, Anisonitril,
 ω -Nitrostyrol, m-Oxyphenylharnstoff, fluorenphthaloylsaures Natrium,
 p-Isoallylphenol, Diglykolsäureäthylester, Acetol.
 Süß, dann brennend: Acetylentetrachlorid, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan
 α -Epichlorhydrin, 3,5-Dioxyppyridin.
 Süßlich und brennend: Äthylenchlorid, Hexachloraceton, 4-Pro-
 pionylphenetol, Isonitrosoacetophenon, Äthylenbromaceton, n- und
 Iso-butylnitrat, 1-Äthylol-2-methoxybenzol, Äthylenbromhydrin,
 Chlorhydrochinon, Diäthylodioxyaceton, Octylbenzol.
 Süßlich, dann brennend: Bromoform, Pyrocinchonsäureanhydrid,
 Amylnitrat, Nitroglycerin, Resorcinmonomethyläther, Nitroäthyl-
 denmilchsäureester.
 Süßlich, dann brennend-scharf: n-Octylalkohol.
 Süß, brennend, gewürzhaft: Glycerindinitrat.
 Süßlich-brennend und aromatisch: 1,2-Dihydroxybutan.
 Süß, lachartig, später brennend: Essigsäuredichlormethylester.
 Brennend-süß: Äthylchlorid, Trichloräthylenchlorid, 3-Nitro-4-kresol,
 diamylanilinphthaloylsaures Natrium, Methyl-2-jodäthyläther,
 1-Methoxy-3-methyl-4-propylol-4¹-benzol, β -Trichlorpropylen, m-
 Nitranilin.
 Brennend-süßlich: Trihydroxypentanoxyd, Isobutylchlorhydrin,
 β -oxynaphthoösaures Natrium.

- Brennend, dann süßlich: Hydrochinonmonomethyläther.
 Brennend-süß, ätzend: Propiophenoxim.
 Süß und beißend: Propylnitrolsäure, m-Cyanphenol.
 Süß, dann beißend: p-Cyanphenol.
 Süßlich und beißend: 2-Jodäthylacetat.
 Süß und stechend: Dichloräthyldisulfid, Dibromjodmethan, o-Nitrobenzaloxim, 1,1-Dichlor-2-jodäthan, 1,3-Dichlorpropylen, Chlorisopropylalkohol, Isobutylenglykol, Tetrachloräthyliddisulfid, Nitroglykolsäureäthylester.
 Süßlich und stechend: Monochlorhydrin, 1,1,3-Trichlor-2-bromäthan, s-Dichlorisopropylnitrat, β -Bromallylnitrat.
 Süß, dann stechend: s-Dichlormethyläther, Nitromilchsäuremethylester.
 Süß, dann stechend und aromatisch: Butylnitrat.
 Stechend und süßlich: s-Dibrommethyläther.
 Süß und ätzend: Piperonaloxim, Arabinamin, d-Glykamin, d-Phenylallylalkohol, Xylamin.
 Süß, dann ätzend: Isonitrosoacetophenon.
 Süßlich, ätzend: Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4, Dimethyl-3,5-hexen-2-ol-4, Dimethyl-3,6-hepten-2-ol-4, Dimethyl-3,7-octen-2-ol-4.
 Süßlich und brenzlich: Methyläthylmaleinsäureanhydrid.
 Süß und pfefferartig: β -Benzylaminocrotonsäureäthylester, Äthylidenchlorid.
 Süßlich, anisartig: 1-Propylol(1')-4-methoxybenzol, Sulfocarbonsäureäthylester.
 Süß und aromatisch: Butylenglykol.
 Gewürzhaft und süß: Trimethyl- α -propiobetain.
 Bitter und sauer: Diäthylendisulfidhethinbromid, Phenoxacetsäure, Chlorbromnitrin.
 Bitter, dann sauer: Isocinchomeronsäure, Pyrrolidoncarbonsäure.
 Sauer und bitter: Diäthylthiophosphorsäure, γ -Phthalimino- α -oxybuttersäure, Citraconsäure, Phenanthren-3-sulfonsäure, Phenanthrendisulfonsäure, Kaliumbioxalat, Salicylessigsäurephenetid, Vanilloylglycin, Tyrosinsulfonsäure, 2,6-Dinitrotoluol-4-sulfonsäure, Protocatechusäure, Furfurinsulfate.
 Sauer, dann bitter: m-Nitromandelsäure, Diäthylarsinsäure, Camphersäure, 2, 4, 6-Pyridintricarbonsäure, Tetramethylstibiniumbisulfat, Tetraäthylarsoniumsulfat.
 Sauer und bitterlich: Parvolindicarbonsäure.
 Säuerlich und bitter: hydrochinonsulfonsaures Kalium, Pyrotartramid, 4-Chlor-3-aminobenzoësäure, m-Triazooxalaminobenzoësäure, Camphoraminsäure, Aminoacetondiamylsulfon-chlorhydrat, Phenacylävulinsäure.
 Säuerlich, dann bitter: Nitrodioxychinolin.
 Fade, sauer, dann bitter: Picolinsäure.
 Sauer, kühlend, dann bitter: Acetonylävulinsäure.

- Säuerlich-bitter, metallisch: Benzilsäure.
 Sauer und zusammenziehend, dann bitter: Triazonaphthionsäure.
 Sauer, dann bitter und zusammenziehend: p-Triazobenzolsulfonsäure.
 Bitter, sauer und zusammenziehend: α -Brompropionylleucylglycin.
 Scharf, sauer, bitter und zusammenziehend: Xanthogensäure.
 Kühlend, bitter und sauer: Brenzweinsäureimid.
 Sauer, kühlend, dann bitter: Acetonyllävulinsäure.
 Säuerlich, dann beißend und bitter: Nitroäpfelsäureäthylester.
 Bitter und salzig: Furfurinperchlorat, Diäthylglyoxylsäureamid, Brenzcatechinglykolsäure, Tert. Isobutylglycerylamin-chlorhydrat, santoninsaures Natrium, Natriumacetat, Tetramethylstibiniumoxydchlorid(sulfat), Dimethyl-p-methoxyppyroxonium-perchlorat, Phenokoll-chlorhydrat, β -Imidazolyl- α -chlorpropionsäuremethyl-ester-chlorhydrat.
 Bitterlich-salzig: Iridiumcyankalium.
 Salzig-bitter: Diphenylsulfid-dimethylsulfat, Dibenzylarsinsäure, Natriumformiat, Kaliumtartrat, Diäthylglykokollguajakol-chlorhydrat, α -Methylguanidopropionsäurelactam, tyrosinsulfonsaures Calcium und Baryum, Tetramethylstibiniumbromid, Trijodtrimethylen-triamin.
 Salzig, dann bitter: Tetramethylstibiniumjodid.
 Stechend, bitter und salzig: äthylmilchsaures Calcium.
 Herb, bitter-salzig: Calciumacetat.
 Fade, salzig und bitter: tyrosinsulfonsaures Ammon.
 Scharf, salzig und bitter: Natriumformiat.
 Bitter und alkalisch: Cyankalium, Hexamethyldiaminobenzophenon-ammondihydroxyd, Tetraäthylammonhydrat.
 Alkalisch, bitter: Tetraäthylstibiniumoxydhydrat.
 Bitter, metallisch: Triisoamylstibin, Antimontriisoamylxyd, Quecksilbercyanid, Pentachlororcinn.
 Metallisch, bitter: Tribromdianilinobrenztraubensäure.
 Bitter und adstringierend: Solanidin, methylnitrosolsaures Kali, Amygdalinsäureäthylester.
 Bitterlich, adstringierend: Luteolin.
 Bitter, dann styptisch: Narcein.
 Adstringierend, bitter: 3,5-Dibrompyridin-2, 4, 6-tricarbonsäure, p-Nitrophenoxyessigsäure.
 Bitterlich, herb: Kyanäthinsalze.
 Fade und bitter: Akt. α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure.
 Fade, dann bitter: l-Phenylalanylglycin.
 Fade, dann beißend und bitter: Amylenchlorosulfid.
 Bitter, kühlend: trans-s-Menthol.
 Kühlend, bitter: neutr. Camphersäuremethyl- und -äthylester, Harnstoff, phenyl- μ -cyanazo-methin-phenyl-p-sulfonsaures Kali,

- β -Chlorisocrotonsäuremethyl- und -äthylester, Benzschleimsäure-äthylester, oxalsaures Kalium.
- Kühlend, dann bitter: Oxal-p-anisidid-o-disulfonsäure, myronsaures Kali.
- Kühlend, dann bitter und ätzend: Phenylglykol.
- Kühlend, bitter und anästhesierend: Delphinin und Staphisagrin.
- Kühlend, bitter; brennend, scharf: Cryptopin.
- Bitter und kratzend: p-Äthoxy-N-methyloxindol, Pentaldoltriacetin, Äsculetin, 2, 2,4-Trimethylpentandiol-1,3-isobutyrat-1.
- Kratzend, bitter: γ -Amino- α -mercaptobuttersäure-chlorhydrat, Phenylsulfondiäthylamin, Caprarsäure, m-Di-triazimidobenzoösäure.
- Kratzend, dann bitter: Cusconinsalze.
- Kühl, später kratzend, bitter: s-Menthon.
- Bitter und scharf: Milchsäurenitril, Pentamethyläthanolacetat, Bromallylphenyläther, s-Dichlorisopropylmethylat, Elaterin, Di-propargyltetrabromid, Lappaconitin, Äthylenglykolacetobutyryn.
- Bitter, scharf und kühlend: Diäthylbromacetamid.
- Scharf und bitter: Furfuralmalonsäurediäthylester, Methylimidazolyl- μ -mercaptan, 3-Nitropentan, Furfurinphosphate, Hyoscyamin, Äthylmethylconiniumhydrat, Nitromalonäther, Glykolchlorbutyryn, 2-Chloräthylbenzoat, Aminophellandren, Diäthylconiin.
- Scharf, dann bitter: Tributyrin.
- Scharf, bitter und brennend: Triäthylselenhydroxydtartrat.
- Scharf, beißend, bitter: n-Propylamylcarbinol.
- Scharf, bitter und anästhesierend: o-Oxymandelsäurealdehyd.
- Bitter und brennend: Solanin, Adipinsäurenitril, Diäthylamino- β -bromisovaleryl-oxyisobuttersäureäthylester-chlorhydrat, N-Methyldihydromethylketol, n-Hexandioldiacetat, Benzoyldimethylketolbromid, Cumarin, Methylglycerinaldehydacetat, Propylisopropylcarbinol, Galakto-o-diaminobenzol, Propargyljodid, Suberoldiacetat, Äthoxykyanäthin, Menthon, Dibromhexin, Allylnitrat, Chlorbrenzschleimsäureäthylester, Butylendiphenyldiamin.
- Bitter, dann brennend: m-Aminobenzylmercaptan, o-Oxychinolin-sulfat.
- Bitterlich und brennend: neutraler Camphersäuresantalolester.
- Bitter, brennend mit Pfefferminz-(Haselnuß-)Nachgeschmack; Acetal.
- Brennend bitter: Campher, o-Tolunitril, Dinitrothymol, Tetrahydrofurfuran, Pentamethylenglykol, Butylchloralhydrat, Suberol, Acroleinalkoholat, Isopropyläthylenglykol, Dipropylenglykol, Oxalpropylin, Weinsäuredialdehydacetat, Phenylbiguanid.
- Brennend, bitterlich: s-Methyläthyläthylenglykol.
- Brennend, gewürzhaft, dann bitter: Nitrosopiperidin.
- Brennend, bitter, pfefferartig: Propylpyrogalloldimethyläther.

- Bitter und beißend: Dibeeerin-o-xylylenammonbromid, Tetramethyldiaminobenzaldehyd.
- Beißend und bitter: Benzylglykosid, 2, 4, 6-Trimethylchinolin.
- Beißend, dann bitter: o-Dimethylaminophenol.
- Scharf, beißend und bitter: n-Propylamylcarbinol.
- Bitter und stechend: Diallyldibromid, Triacetin, β -Dimethylamino- α -bromisovaleryl-oxyisobuttersäureäthylester.
- Bitter und ätzend: Diallyldichlorhydrin, Bortrimethyl-ammoniak.
- Ätzend, bitter: β -Disopropylhydroxylamin, β -Isopropyl-sec-amylhydroxylamin, Triäthylmethylammonhydroxyd, Äthylchinin, β -Di-propylhydroxylamin.
- Bitter und anästhesierend: Homorenon, Cocain, Orthoform, Orthoform neu, Benzoyl-linksekgoninäthylester, Benzoyl-linksekgoninbromäthylester, Benzoyl-linksekgoninpropylester, Benzoyl-linksekgoninisobutylester.
- Bitter, trocknend: n-Phenyl- α -methylpyrrolidin-chlorhydrat-Zinn-doppelsalz.
- Aromatisch, bitter: Monobutyryn, Moschatin.
- Bitter, aromatisch: Guajacolglycerinäther, Divalerin.
- Bitter und kräuterartig: Di-p-tolylsulfonäthylamin.
- Bitter, gewürzhaft: a, b-Äthylallylthioharnstoff.
- Bitter und kressenartig: α -Cyanobenzylanthranilsäure, α -cyano-benzylsulfanilsaures Kali.
- Bitter, dann pfefferminzartig kühlend: Cryptogenin.
- Fettig, bitter: Hexan-1, 2, 5-trioltriacetat.
- Tonisch, bitter: Base $C_{14}H_{24}ON_2$.
- Salzig, säuerlich: Pyrantin „leicht löslich“.
- Säuerlich-salzig: Alloxan.
- Säuerlich-salzig, gewürzhaft: Thallinsulfat.
- Salzig, metallisch: ameisensaures Quecksilberoxyd.
- Kühlend, salzig: traubensaures Kali, monochlormethansulfon-saures Baryum, Kaliumammontartrat.
- Brennend, dann salzig: Dimethylthetin.
- Kratzend und salzig: agaricinsaures Lithium.
- Sauer und schrumpfend: Rutheniumcyanwasserstoff.
- Sauer und adstringierend: 3,6-Dinitro-2,5-dioxychinon, Triaminobenzoësäure, β -Aminonaphthol- α -disulfonsäure, m-Azobenzoësäure- β -naphthol, 3-Azoanissäure- β -naphtholsulfonsäure, m-Azobenzoësäure-o-phenolsulfonsäure.
- Sauer, dann adstringierend: Oxaminsäure, Carbonylferrocyanwasserstoffsäure.
- Sauer, kühlend, dann scharf und brennend: α -Oxycaprylsäure.
- Säuerlich, styptisch: Zinklactat.
- Sauer und brennend, gewürzhaft: Angelicasäure.
- Metallisch und adstringierend: Zinklactat.
- Metallisch, stechend: Knallsilberammoniak.
- Adstringierend, herb: Gallussäure, Phloroglucincarbonsäure.

Stechend und adstringierend: Knallzink.
 Scharf und adstringierend: Robinin.
 Fade und schwach anästhesierend: Glycyl-d-valin.
 Kühlend, brennend: Dimethyläthylcarbinolchloral, Chloral-tert.-amylalkoholat, Cyanurtriäthyl.
 Brennend, kühlend: 2-Methyl-2,4-butandiol.
 Kühl, brechenenerregend und anästhesierend: Phenoxypropandiol.
 Kühlend, dann stechend: cis-Dimethyl-1,3-cyclohexanol-5, cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexanol-5.
 Stechend und kühlend: sulfocamphylsures Kali.
 Stechend, dann kühlend: cis-Methyl-1,3-cyclohexanol-5.
 Kühlend, pfefferminzähnlich: 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,3.
 Scharf, kühlend: Isophoron.
 Gewürzhaft, kühlend: Ameisensäureäthylester.
 Scharf, laugenartig: Phenylguanidin.
 Laugenhaft, aromatisch, dann kratzend: Trihexylamin.
 Scharf, beißend: p-Äthyltolunitril, o-Methoxyphenyltriketobutan, Isoamyljodid.
 Scharf, stechend: γ -Oxy-n-buttersäurenitril.
 Scharf, ätzend: tert.-Nitrobutan, Phenylcarbaminsäureisopropylester, Triäthylplumbinoxidhydrat.
 Scharf, pfefferartig: Piperin, Furalphenylessigsäurepiperidid, Py¹, Py²-Dichinolylsulfat, m-Aminophenylchinolin-sulfat.
 Brennend, scharf: Hygrin.
 Brennend, ätzend: fluorenphthaloylsures Natrium.
 Brennend, gewürzhaft: Dichlorpropylalkohol, Monoallylin, Allylcyanid, Pentachloraceton.
 Brennend, aromatisch: Chlorresorcin, 2,5-Dichlorhydrochinon, 2,3,5-Trichlorhydrochinon, Valeronitril, Isobutylcyanid.
 Aromatisch, brennend; Ameisensäuredichloräthylester.
 Beißend und brennend: β -Methyl- μ , o-toluthiazolin.
 Pfefferartig, brennend: Dibrompikroerythrin.
 Stechend, pfefferartig: Diäthoxalsäureäthylester, Chlorpropylen-glykoläthyläther.
 Pfefferartig, gewürzhaft: Diäthyl-o-aminophenol.

5. Die Technik des Schmeckens.

Will man qualitative oder quantitative Geschmacksbestimmungen vornehmen, dann muß man eine große Anzahl von Vorsichtsmaßregeln beobachten, andernfalls man groben Irrtümern und Fehlschlüssen ausgesetzt ist. Vorsicht ist nötig der Person und dem Material gegenüber.

Bei der Auswahl der Versuchspersonen muß selbstverständlich darauf geachtet werden, daß sie frei von Rachenerkrankungen selbst leichter Natur sind und ein tadelloses Gebiß haben. Schon geringfügige Erkrankungen, ein leichter Schnupfen, eine Erkältung, beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Zunge oder heben sie völlig auf. Fälle schwerer

Geschmacksstörung werden natürlich leicht erkannt. So wurde einmal eine totale Geschmacks lähmung für alle Qualitäten auf der linken Zungenhälfte beobachtet¹⁾ und ein andermal eine merkwürdige zentrale Störung der Geschmacksempfindung — ein Analogon der Worttaubheit oder der Rindenblindheit²⁾.

Bei Gesunden sind eine Menge psychologischer Erscheinungen zu berücksichtigen, über die auf Seite 48 Genaueres mitgeteilt wird. Von allen Sinnen ist der Geschmack am unentwickeltsten. Er ist im Vergleich zu dem des Geruchs und namentlich des Gesichts wohl infolge ungenügender Schulung bei den meisten Menschen sehr zurückgeblieben. Zahlreiche Personen vermögen feinere Geschmacksqualitäten nicht zu unterscheiden, namentlich wenn es sich um weniger bekannte Stoffe handelt. Ein geringer Neben- oder Nachgeschmack bleibt oft unbemerkt, besonders an der Grenze der Wahrnehmbarkeit. Um geringe Differenzen der Geschmacksintensität noch zu bemerken, dazu gehört eine nachhaltige Schulung des Gedächtnisses sowie gespannteste Aufmerksamkeit³⁾ Ob eine Person zur Anstellung von Geschmacksversuchen gerade gut disponiert ist, das muß erst durch Vorversuche ausprobiert werden. Ob die nötige Sicherheit im Erkennen qualitativer und quantitativer Unterschiede vorliegt, kann leicht durch blinde (Vexier-)Versuche festgestellt werden.

Erschwert wird die richtige Beurteilung eines Geschmackes durch gleichzeitiges Vorhandensein von Tastempfindungen. Geruchs- und Temperatureinwirkungen können relativ leicht ausgeschaltet bzw. vermieden werden. Starke Kälte hat natürlich Anästhesie zur Folge.

Gerade auf dem Gebiet des Geschmackssinns sind pathologische Täuschungen und Trugwahrnehmungen sowie subjektive Sinneserscheinungen (Delirien, Phantasmen, Halluzinationen)⁴⁾ nicht selten. Ferner muß man mit der Ermüdung der Geschmacksnerven rechnen. Daher hat man stets die Möglichkeit von Beobachtungsfehlern in Betracht zu ziehen und immer Nachprüfungen anzustellen. Die Versuche müssen also nach Zwischenpausen wiederholt werden. Letztere müssen unter Umständen recht lang sein, weil der Geschmack mancher Körper außerordentlich anhaftend ist und sich erst nach vielen Stunden verliert. Damit die Resultate möglichst gleichmäßig ausfallen, haben manche Forscher⁵⁾ genaue Anweisungen für die Versuchspersonen ausgearbeitet, in denen namentlich auch die Fragen und Antworten genau festgelegt sind. Doch ist es angebracht, Sprechen während der Versuche überhaupt zu vermeiden. Man hat dann Täfelchen in Gebrauch, auf denen die vier Qualitäten (sauer, süß, bitter, salzig) verzeichnet sind, bei jeder außerdem die Worte schwach, mittel, stark. Durch Hinzeigen auf die Worte kann

¹⁾ R. Cassirer, Arch. f. (Anat. und) Physiol. 1899, Spl. S. 36.

²⁾ G. Köster, Münch. med. Wochenschrift 51, 333, 392.

³⁾ R. Höber und Fr. Kiesow, Ztschr. f. physik. Chemie 27, 601.
C. Th. Becker und R. O. Herzog, H. 52, 496.

⁴⁾ W. Sternberg, Ztschr. f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorg. 38, 259.

⁵⁾ E. Toulouse und N. Vashide, siehe Marchand, S. 166.

sich dann die Versuchsperson mit dem Experimentator leicht verständigen. Selbstverständlich ist es, daß man sich in vorsichtigster Weise überzeugt, ob die Versuchspräparate ungiftig sind und die Schleimhäute nicht irritieren. Eine Substanz, welche die Epidermis angreift, muß von allen Versuchen ausgeschlossen werden. Unerträgliches Brennen, Juckreiz, Entzündungen und selbst Vereiterungen sind häufige Folgen unvorsichtigen Arbeitens. Das soll mit einigen Beispielen, die leicht vermehrt werden könnten, belegt werden.

Cantharidin¹⁾, die von Robiquet entdeckte wirksame Substanz der spanischen Fliegen, zieht auf der Haut Blasen, sobald die kleinste Spur mit ihr in Berührung kommt.

Dimethylsulfat²⁾ entzündet und ätzt die Applikationsstelle in empfindlichster Weise und greift besonders stark die Respirationsorgane an.

1,2-Dioxynaphthalin³⁾ bringt empfindliche gesunde Hautstellen in kurzer Zeit zur Rötung und Eiterung und ruft heftiges Jucken hervor. Mit der Lösung auf die Haut geschriebene Züge bleiben wochenlang mit rot entzündeter Färbung sichtbar.

Lösungen von o-Aminothiophenol⁴⁾ verursachen heftiges Jucken an Gesicht und Händen, nach kurzer Zeit die Bildung von Ekzemen unter gleichzeitiger starker Anschwellung und schließlich von Blasen, die sich unter Austritt einer farblosen Flüssigkeit öffnen. Die Hand, an der etwas haftet, kann die Affektion auf andere Körperteile übertragen. Die Haut bleibt ferner eine Zeitlang für alle äußeren Einflüsse hochgradig empfindlich. Während manche Personen außerordentlich leicht von der Erkrankung befallen werden, sind andere ganz immun dafür. E. Baumann hat mit Mercaptursäure und anderen Mercaptanen dieselbe Erfahrung gemacht. Auch p-Diaminodiphenylsulfid verhält sich ebenso, wie ich aus eigener Erfahrung beobachten konnte.

ω-Chloracetanilid⁵⁾ erzeugt auf Epidermis und Schleimhäuten nachhaltiges Brennen, ohne jedoch Blasen zu ziehen, ebenso Chloracetop-kresol⁶⁾ und Chloracetopyrogallol⁷⁾.

Chlornitrophenole, besonders Trichlornitrophenol, greifen die Schleimhäute an. 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol⁸⁾ verursacht Brennen und Jucken, β-Chlorcumarin⁹⁾ Rötung der Haut, Bläschenbildung und Juckreiz.

Acridinsalze¹⁰⁾ erzeugen auf empfindlichen Hautstellen heftiges Brennen, beim Einatmen Niesen und Husten.

¹⁾ Thierry, A. 15, 315, 319.

²⁾ S. Weber, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 47, 113 ff.

³⁾ C. Liebermann u. P. Jacobson, A. 211, 58; Beilstein II, 981.

⁴⁾ A. W. Hofmann, B. 20, 2261.

⁵⁾ P. J. Meyer, B. 8, 1153, C. O. Cech, B. 10, 1377.

⁶⁾ K. Auwers, A. 364, 165.

⁷⁾ Chem. Fabr. v. Heyden, Radebeul, D. R. P. 71 312, 29. Oktober 1892.

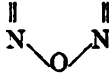
⁸⁾ W. Borsche und D. Rantscheff, A. 379, 157.

⁹⁾ R. Anschütz, A. 367, 201.

¹⁰⁾ C. Graebe und H. Caro, A. 158, 267.

Phenylhydrazin macht Ekzeme bei manchen disponierten Personen, Di- und Tetramethyl-p-phenylendiamin bewirkten unerträgliches Brennen auf der Haut, p-Tolyhydroxylamin¹⁾ gleich dem Phenylhydroxylamin so unangenehme und lästige Hautaffektionen, daß die Arbeiten mit dem Körper abgebrochen werden mußten.

Nitrosomethylurethan²⁾ veranlaßte die Bildung roter und juckender Stellen und Blasen, beim Einatmen Bronchialkatarrh, schmerzhaftes Entzündungen und Akkommodationsstörungen. Ähnlich sind die Vergiftungssymptome mit Diazomethan und Furoxandicarbonsäureäthylester $C_2H_5-CO_2-C \begin{array}{c} \parallel \\ N \end{array} - C \begin{array}{c} \parallel \\ N \end{array} - CO_2-C_2H_5$ ³⁾, dessen Berührung mit der



Haut deshalb peinlichst vermieden werden muß.

Die Verletzungen heilen oft schwer und langsam.

Für alle Prüfungen des Geschmackssinns kommt nur der „adäquate“ Reiz, d. h. der durch Geschmacksstoffe in Betracht. „Inadäquater“ Reiz, also z. B. durch den elektrischen Strom, liefert keine sicheren Resultate.

Die Technik des Schmeckens ist am einfachsten, wenn die zu prüfenden Substanzen wasserlöslich sind. Man wendet am besten reines Leitfähigkeitswasser an, wenn es sich um exakte Experimente handelt, mit dem der Mund vor Beginn der Versuche gründlichst ausgespült wird. Die Lösungen werden auf 38° vorgewärmt. Höhere oder niedrigere Temperatur setzt die Empfindlichkeit herab⁴⁾. Die Flüssigkeit wird so lange im Mund behalten, bis eine klare Empfindung eingetreten ist, und dann sofort ausgespien. Nach jedem Versuch wird der Mund sofort nachgespült. Wenn man einzelne engbegrenzte Gebiete der Zunge prüft, bringt man die Lösung tropfenweise zur Anwendung und schaltet dadurch auch jede Tastempfindung aus. Bewegungen der Zunge vergrößern die Schmeckfläche und bringen die Flüssigkeit zu den Geschmacksknospen. Deshalb empfiehlt es sich, die Zunge mit der zu schmeckenden Lösung gegen den Gaumen zu drücken. Je konzentrierter diese ist, und je größer die Schmeckfläche, um so mehr ist die Perzeptionsfähigkeit erleichtert. Oft ist es besser, den Mund durch Kauen mit geschmacklosem Brot von Geschmacksstoffen zu befreien als durch Ausspülung. Jede Substanz muß in verschiedenen Konzentrationen geschmeckt werden, weil sich mit diesen nicht bloß die Intensität, sondern auch die Qualität des Geschmacks ändern kann. So schmecken z. B. Laugen in großer Verdünnung süß. Isocinchomeronsäure (S. 626) schmeckt in fester Form bitter und darauf sauer, in sehr verdünnter Lösung aber süß⁵⁾. Zur Erzielung brauch-

¹⁾ P. Jacobson, A. 369, 7.

²⁾ H. v. Pechmann, B. 23, 856.

³⁾ H. Wieland, L. Semper und E. Gmelin, A. 367, 6r.

⁴⁾ Anm. Deshalb wird bekanntlich schlechtes Bier durch starke Abkühlung noch gangbar.

⁵⁾ Anm. An analoge Erscheinungen im Gebiet der Farb- und Riechstoffe braucht nur erinnert zu werden.

barer Durchschnittszahlen muß man möglichst viele Personen den Versuchen unterwerfen.

Am bequemsten ist natürlich die Anwendung der Geschmacksstoffe in festem Zustande. Man legt Substanzsplitter auf die zu prüfende Stelle der Mundhöhle oder betupft sie mit Krystallen, indem man, ohne zu reiben, einen gewissen Druck anwendet. Durch diese Methode wird infolge der Auflösung und Diffusion die Umgebung der affizierten Stelle auch gereizt.

Für lokalisierte Reize, also z. B. wenn man die Verteilung der Papillen auf der Oberfläche der Zunge studieren will, wird die Flüssigkeit mit einer sogenannten Schrötterschen Kehlkopfsonde auf die betreffende Stelle gebracht oder mittels Tropfrohrs oder Pinsels¹⁾. Zum leichten Wiederfinden der Stelle färbt man die Lösung mit Methyleneblau, das allerdings in sehr großer Verdünnung gebraucht werden muß, da es selbst Geschmack hat.

H. Zwaardemaker²⁾ will genau dosierte Geschmacksreize bequem hervorrufen, indem er Keile von Holundermark oder von Gelatine, die durch Formaldehyd gehärtet wird, anwendet. Er tränkt sie mit Geschmacksstoffen und schneidet dann mit Doppelmesser verschieden große Scheiben aus. Diese sollen im Munde ihren Schmeckstoff abgeben. Das Verfahren ist zur Reizung enger Bezirke ungeeignet.

Flüchtige Schmeckstoffe kann man auch in gasförmigem Zustande applizieren, indem man sie mittels eines Gebläses durch eine feine Düse auf eine bestimmte Zungenregion einwirken läßt³⁾. Die Gegend ist scharf lokalisierbar, eine störende Nachwirkung gering; als Süßstoff wendet man Chloroform, als Bitterstoff Äther, als saure Substanz Essigsäure an.

Der Geschmack von in Wasser unlöslichen Substanzen tritt manchmal erst hervor, wenn man sie kaut. Das gilt besonders von Flechtstoffen, z. B. Leprarin, Leiphamsäure, Bryopogonsäure⁴⁾. Oftmals kann man einen Geschmack erst in alkoholischer Lösung wahrnehmen, z. B. von Jodoform, das dann süß, von Trinitrobenzol, das bitter schmeckt.

Unlösliche Säuren und Basen sind oft geschmacklos und zeigen ihren Eigengeschmack erst in Form ihrer Salze; erstere werden dann als Natronsalze, letztere als Chlorhydrate geschmeckt. So sind z. B. Chinovasäure, o- und p-Nitrozimtsäure geschmacklos, die Salze bitter. Desgleichen sind Chinincarbonsäureäthylester, Strychnicin, Triphenylchinoliniumhydroxyd, Kyanäthin, Chinamin, Codamin, Loturin, Mekonidin, Nupharin, Protopin und Acylchinine geschmacklos, während die löslichen Salze mehr oder weniger stark bitter schmecken⁵⁾. Auch Amarin und Buxin sind nur schwach, als Salze aber intensiv bitter. Naphthionsäure ist

¹⁾ F. Kiesow, W. Wundts Philos. Studien 10, 331.

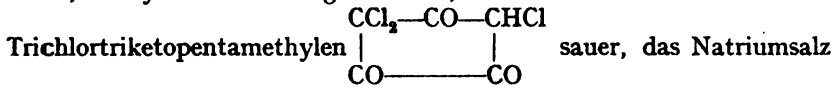
²⁾ Ned. Otolaryng. Verein, 1897.

³⁾ W. Sternberg, Geschmack und Geruch, 1906, 133.

⁴⁾ Conf. W. Zopf, A. 318, 318.

⁵⁾ Glaucin ist wasserlöslich, trotzdem aber geschmacklos, während seine Salze bitter schmecken, meines Wissens der einzige derartige Fall.

geschmacklos, das Natriumsalz anfangs gleichfalls, später aber süß; Dimethyl-m-toluidinphthaloylsäure geschmacklos, ihr Natriumsalz erst bitter, dann süß, Cyananilin geschmacklos, das Chlorhydrat süß, Äthoxylstrychnin geschmacklos, die Salze erst süßlich, dann bitter. Der Eigengeschmack löslicher Säuren oder Verbindungen von saurem Charakter tritt sehr oft erst in den Salzen hervor¹⁾. Dibromangelicasäure schmeckt sauer, ihr Kaliumsalz süß, Alloxansäure sauer, dann süßlich, das Kalisalz bitter, Salicylsäure überwiegend sauer, das Natriumsalz widerlich süß.



bitter. Umgekehrt kann der Geschmack neutraler Körper durch Salz- bildung unterdrückt werden: Glykokoll schmeckt süß, sein Chlorhydrat sauer, Thetin und Dimethylthetin schmecken salzig, ihre Salze sauer.

6. Geschmacksschärfe, Intensität der Geschmacksstoffe, Reaktionszeit.

Zu vergleichenden Messungen sind anorganische Verbindungen mit Vorliebe benutzt worden. Wir müssen diese deshalb mit in den Kreis der Betrachtung ziehen.

Unter Gustometrie versteht man die Messung der Empfindlichkeit des Geschmacksorgans einem bestimmten Geschmacksstoff gegen- über, dessen Reizintensität als bekannt und konstant gilt.

Unter Saporimetrie versteht man die Messung der Reizwirkung verschiedener Geschmacksstoffe²⁾. Man setzt voraus, daß das Sinnes- organ eine konstante und bekannte Empfindlichkeit hat.

Als dritte zu messende Größe kommt die Bestimmung der Re- aktionszeit in Betracht, d. h. die Zeit, die zwischen der Applizierung des Reizes und seiner Empfindung verläuft.

Alle Größen werden durch die Bestimmung der Reizschwelle fest- gelegt, d. h. es wird die eben schmeckbare Lösung, deren Konzentration bekannt ist, herausprobiert oder die eben wahrnehmbare absolute Ge- wichtsmenge eines Geschmacksstoffes. Zu unterscheiden ist der generelle Schwellenwert („Sensation“) des Allgemeineindrucks von dem spezifischen („Perzeption“), in dem die Qualität erkannt wird. Sie sind deutlich getrennt, wenn auch nahe beieinanderliegend. Die Zahlenergebnisse sind sehr voneinander abweichend, weil jeder Physiologe eine eigene Versuchsmethode und, Anordnung hat, und weil die individuellen Schwankungen sehr groß sind.

Der Schwellenwert hängt nicht bloß von der Art und Menge der gelösten Substanz ab, sondern auch von ihrer Konzentration. Er schwankt ferner nach Lage und Größe der gereizten Schleimhautfläche und nach der Dauer der Einwirkung. Es ist selbstverständlich, daß man Tem-

¹⁾ Conf. Spez. Teil, Kapitel VI und VII.

²⁾ Anm. Die Gustometrie ist ein Analogon der Olfaktometrie, die Saporimetrie der Odorimetrie. Conf. G. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904, Friedrich Vieweg & Sohn, S. 195.

peratur-, Tast- und Schmerzempfindungen nach Möglichkeit ausgeschaltet und überhaupt alle auf S. 39 angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet hat.

Die Meßapparate müssen nach E. Toulouse und N. Vaschide¹⁾ folgenden Bedingungen genügen: Sie müssen alle Versuchsbedingungen so genau festlegen, daß die Forscher aller Länder sie leicht wiederholen können und daß vergleichbare Resultate erhalten werden. Die Empfindlichkeit darf nicht so groß sein, daß die kleinen Schwankungen verzeichnet werden, die stets mit der Messung physiologischer Vorgänge verknüpft und bis jetzt nicht erklärbar sind. Die Apparate müssen aus eben diesem Grunde einfach sein. Die oben genannten Gelehrten haben ein „Geusiästhesimeter“ konstruiert, das nach ihrer Ansicht diesen Ansprüchen entspricht, und sehr viele Bestimmungen mit ihm ausgeführt.

Daß die Empfindlichkeit der verschiedenen Regionen des Mundes und Rachens für die einzelnen Geschmacksqualitäten durchaus verschieden groß ist, läßt sich schon durch rohe Versuche konstatieren und wurde bereits ausführlich besprochen²⁾.

Die Empfindlichkeit ist um so größer, je mehr Papillen mit der Kostflüssigkeit in Berührung kommen. Reizt man z. B. mit einer Kochsalzlösung, die an der Grenze der Wahrnehmbarkeit steht, eine Papille, so erhält man 51 %, 2 Papillen 63 %, 3 Papillen 76 %, 4 Papillen 84 % richtige Antworten, d. h. die Lösung wurde geschmeckt und nicht mit reinem Wasser verwechselt³⁾.

Die meisten Versuche zur Bestimmung der Geschmacksschärfe wurden mit der ganzen Mundhöhle angestellt. So fand G. Valentini⁴⁾ folgende Zahlen:

	Gehalt %	Gesamtmenge d. geschmeckt. Flüssigkeiten ccm	Abs. Gehalt d. Lösung g	Bemerkungen
Zucker	1,2	20	0,240	eben erkennbar.
Kochsalz	0,4	1,5	0,007	deutlich, aber schwach.
Schwefelsäure	0,2	12	0,27	äußerst schwach.
(wasserfrei)	0,001	—	—	eben erkennbar, nicht deutlich.
Chininsulfat	0,003	—	—	deutlich.
	0,0001	—	—	höchstens eine Spur.

Eine kleine Menge in konzentrierter Lösung gibt niedrigere Schwellenwerte als dieselbe Menge in verdünnter Lösung.

¹⁾ Conf. Marchand, S. 158.

²⁾ Siehe S. 24. Conf. E. Toulouse und N. Vaschide, C. r. 130, 803, 1216; D. P. Hänig, W. Wundts Philos. Studien 174, 516; F. Kiesow, ibid. 10, Heft 3 und 4.

³⁾ Camerer, Ztschr. f. Biologie 6, 441.

⁴⁾ Lehrbuch der Physiologie des Menschen, Bd. 2 (2), 301, Braunschweig 1848, Friedrich Vieweg & Sohn; confer Nagel, S. 635.

F. Kiesow¹⁾ fand folgende den Schwellenwerten entsprechende Konzentrationen (im Mittel):

0,24	%	Kochsalz (Zungenrand).
0,49	%	Zucker (Zungenspitze).
0,0063	%	Salzsäure (Zungenrand).
0,00005	%	Chininsulfat (Zungenbasis).

Marschall²⁾ fand noch erkennbar:

Schwefelsäure 1 : 1000, Chininsulfat 1 : 33000, Zucker 1 : 80—90, Salz 1 : 200.

Bailey und Nichols³⁾ fanden: Chinin 1 : 39000, Zucker 1 : 199, Schwefelsäure 1 : 2080, Salz 1 : 2240.

Nach Th. Becker und R. O. Herzog⁴⁾ können 10—⁴n-Lösungen von Kalihydrat, Natriumhydrat und Ammoniak noch von Wasser unterschieden werden. Die Schwellenwerte für Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lagen bei 10—³n-, die für Zucker bei ca. 10—²n-Lösung. Th. W. Richards⁵⁾ fand, daß 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, gelöst in 10 ccm Wasser, nicht mehr geschmeckt wurde, wohl aber deutlich 0,1 ccm und mehr. Die Reihenfolge der Acidität von 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, gelöst zu 30 ccm, ließ sich ohne weiteres durch den Geschmack ermitteln. Unsicher war die Reihenfolge, wenn die Lösungen 0,3, 0,4, 0,5 und 0,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure in 30 ccm Wasser enthielten. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit des sauren Geschmacks liegt für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure etwas unter $\frac{1}{1000}$ n-Lösung. Die Neutralisation sehr verdünnter Säurelösungen wird durch den Geschmack leicht erkannt. Man kann auf diesem Wege eine Mineralsäure bis auf 0,9 % genau titrieren.

Folgende absolute Mengen seien noch erwähnt:

Zucker:	3 mg ⁶⁾ , 58 ⁷⁾ .
Kochsalz:	1 mg ⁶⁾ , 3 ⁷⁾ , 25 ⁸⁾ , 36 ⁹⁾ .
Schwefelsäure:	0,4 mg ¹⁰⁾ .
Chininchlorhydrat:	0,04 mg ⁷⁾ .
Strychninsulfat:	0,005 mg ¹¹⁾ .

Die Zahlenwerte schwanken also ungemein und verlieren dadurch an Wert. Hohe Schwellenwerte sind meistens die Folge der Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen. Wenn man die Stärke der Lösungen steigert, so vermindert sich die Unterschiedsempfindlichkeit (Unterschieds-

¹⁾ W. Wundts Philos. Studien 10, Heft 3 u. 4.

²⁾ Physiologie, Bd. I, 481.

³⁾ Siehe Marchand, S. 156.

⁴⁾ H. 52, 496.

⁵⁾ Am. 20, 121; C. 1898, I, 704.

⁶⁾ E. P. Venables, Ch. News 56, 221.

⁷⁾ G. Heymans, Ztschr. f. Psych. und Physiol. d. Sinnesorg. 21, 321.

⁸⁾ R. Höber und Fr. Kiesow, Ztschr. f. physik. Chemie 27, 601.

⁹⁾ L. Kahlenberg, Bull. of the Univ. of Wisconsin, 1899 Nr. 25.

¹⁰⁾ H. Öhrwall, Skandin. Arch. f. Physiol. 2, 1.

¹¹⁾ C. Lombroso und D. Ottolenghi, Ztschr. f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorg. 2, 337.

schwelle) für sauer und süß und vergrößert sich für salzig und bitter¹⁾. Doch gilt das nur innerhalb engerer Grenzen. Manche Personen können noch eine 18 proz. Zuckerlösung von einer 20 proz. unterscheiden.

Camerer²⁾ hat die Grenzen der Schmeckbarkeit des Kochsalzes unter verschiedenen Bedingungen festgestellt. Er fand eine Lösung von 0,0062 g Kochsalz für einzelne Papillen wirksam, von 0,0021 g unwirksam und schätzt die Menge NaCl, die auf einer pilzförmigen Papille noch Salzgeschmack hervorrief, auf weniger als 0,0024 mg. Je mehr Papillen gleichzeitig gereizt wurden, desto richtiger war das Urteil beim Vergleich einer salzhaltigen und salzfreien Lösung.

Auch bei der Beurteilung der Intensität der Geschmacksstoffe darf man nicht vergessen, daß die Ergebnisse nur beschränkten Wert haben können. Man wird je nach Individualität, Geschlecht und Alter nicht bloß absolut, sondern auch relativ abweichende Ziffern erhalten. Große Übung und Aufmerksamkeit sind erforderlich, und die Unmöglichkeit, Kontrastwirkungen³⁾ auszuschalten, fälscht das Ergebnis. Eine beträchtliche Fehlerquelle liegt in der qualitativen Verschiedenheit des Geschmacks der Angehörigen selbst einer Gattung (süß, bitter etc.), die genaue Vergleiche unmöglich macht.

Verhältnismäßig genau sind Säuren untersucht worden, deren Geschmackscharakter am meisten gleichbleibt⁴⁾. Hier stehen drei Prüfungsmethoden zur Verfügung: 1. Man sucht für jede Säure die schwächste Lösung aus, die sich durch den Geschmack eben noch von destilliertem Wasser unterscheidet. 2. Man stellt für jede Säure den jeweiligen Konzentrationsgrad fest, bei dem die Lösungen einen gleich intensiven sauren Geschmack besitzen (genauestes Verfahren). 3. Man läßt Lösungen desselben Konzentrationsgrades nach der Intensität des sauren Geschmacks in eine Reihe ordnen (am wenigsten genaues Verfahren). Auf dem letzten Wege wurden folgende Säuren geprüft: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure. Es ergibt sich, daß die Intensität sowohl mono- wie polybasischer Säuren weder dem absoluten noch dem molekularen Gewicht direkt proportional ist. Sie ist im allgemeinen um so größer, je kleiner das Molekulargewicht ist. Die spezifische Intensität des sauren Geschmacks hängt von dem Verhältnis zwischen dem Gewicht der substituierten Wasserstoffatome und dem Gewicht des ganzen Moleküls ab.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Intensität von Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Trichloressigsäure und Buttersäure festgestellt. Es ergaben sich folgende relative Werte: Salpetersäure > 100, Salzsäure 100, Trichloressigsäure 76, Ameisensäure 84, Milchsäure 65, Essigsäure 45,4, Buttersäure 32.

¹⁾ Fr. Keppler, Arch. f. d. ges. Physiol. 2, 499.

²⁾ Arch. f. d. ges. Physiol. 2, 322.

³⁾ Siehe S. 50.

⁴⁾ J. Corin, Arch. de Biolog. 1888, VIII, 121; Bl. B. [3] 14, 616; C. Th. Becker und R. O. Herzog, H. 52, 496.

Weinsäure schmeckt weniger sauer als eine gleich starke Lösung von Mineralsäure, Citronensäure weniger als Weinsäure, Essigsäure weniger als Citronensäure¹⁾. Die Stärke der Säure ist kein direktes Maß des sauren Geschmacks. Die Abweichungen gehen nicht nur über die Versuchsfehler weit hinaus, sondern zeigen auch eine gewisse Regelmäßigkeit. Bei den stärksten Säuren sind die Intensitäten zu klein, bei den schwachen zu groß. Wahrscheinlich wird die Intensität des Geschmacks durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt²⁾. Die Menge der in der Zeiteinheit eingedrungenen Säure ist von entscheidender Bedeutung.

J. H. Kastle³⁾ hat dasselbe Problem bearbeitet. Er hat gleichfalls mit den schon genannten Säuren operiert, ferner mit Benzolsulfonsäure, Chloressigsäure, Glykolsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure. 76 % der Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß zwischen Geschmacksintensität und der elektrolytischen Dissoziation der Säuren eine bestimmte Relation besteht. 24 % der Versuche sprechen allerdings dagegen. So ergeben sich z. B. folgende Reihen: Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure, ferner Chloressigsäure > Essigsäure, Weinsäure > Äpfelsäure > Bernsteinsäure und schließlich Glykolsäure > Milchsäure > Essigsäure > Propionsäure. Leider können die bei der Untersuchung von Laugen und Salzen gewonnenen Resultate nicht zur Kontrolle herangezogen werden, weil der Geschmackseindruck dieser Verbindungen aus verschiedenen Qualitäten zusammengesetzt ist. In Kapitel III Seite 62 wird sich Gelegenheit finden, auf dasselbe Thema nochmals zurückzukommen.

Die Prüfung der Kohlehydrate⁴⁾ führte bei Anwendung von fünf 10^{-2} n-Lösungen zu den sichersten Resultaten. Bei dieser Konzentration ergab sich folgende Reihenfolge der Geschmacksintensitäten: Rohrzucker > Lävulose > Milchsücker = Dextrose > Maltose > Galaktose. Da sich die Diffusionskoeffizienten der Biosen untereinander und ebenso die der Hexosen kaum merklich unterscheiden, so müssen hier wie bei den Säuren noch andere Einflüsse mitwirken, vielleicht die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Substrat und Geschmacksorgan, oder physikalische Vorgänge wie Löslichkeit, Adsorption usw.

Die Geschmacksintensität von Aminosäuren, Säureamiden, Alkoholen und Aldehyden ist im allgemeinen um so größer, je leichter sie das Protoplasma durchdringen⁵⁾. Auf eben dieser Fähigkeit beruht der intensive Geschmack der Alkaloide. Ch. Richet und E. Gley⁶⁾ fanden, daß folgende Mengen von Alkaloidsalzen und Basen zur Perzeption nötig sind: Chlorstrychnin 0,000003, Strychnin 0,000004, Nicotin 0,000015, Äthylstrychnin 0,00002, Chinin 0,00002, Colchicin 0,0000225, Cinchonin

¹⁾ Th. W. Richards, Am. 20, 121.

²⁾ Conf. L. Kahlenberg, Ztschr. f. physik. Chem. 36, 614; Th. W. Richards, Journ. phys. Chem. 4, 207.

³⁾ Am. 20, 467.

⁴⁾ M. v. Vintschgau, L. Herrmanns Handbuch der Physiologie, Bd. 3.

⁵⁾ E. Overton, Ztschr. f. physik. Chem. 22, 183.

⁶⁾ Soc. de biol., 18. April 1885, C. r. S. 237.

0,00008, Veratrin 0,0001, Pilocarpin 0,000125, Atropin 0,00015, Aconitin 0,00025, Cocain 0,00075, Morphin 0,00075, Methylamin 0,00075, Ammoniak 0,002, Harnstoff 0,035. Diese Mengen waren in 5 ccm Wasser gelöst. Die Geschmacksintensität ist also sehr verschieden und völlig unabhängig von der Giftigkeit.

Als Maßstab zu ziffernmäßiger Beurteilung eines technisch oder theoretisch wichtigen Süßstoffes wählt man zweckmäßig den Rohrzucker, der als Nahrungs- und Genußmittel jederzeit und jedermann zur Verfügung ist. Setzt man dessen Süßkraft gleich 1, so ist z. B. die des Saccharins gleich 500, die des Sucrols ca. 200, die des Glucins ca. 100. Natürlich darf man nur die rein süßen Geschmacksstoffe dieser Skala einfügen, denn die Einheit der Qualität ist ja die Vorbedingung der Intensitätsbestimmung. Für die Messung der Geschmacksintensität von Bitterstoffen liegt zurzeit ein praktisches Interesse noch nicht vor. Für theoretische Untersuchungen ist vielleicht als Höchstpunkt einer Skala das Strychnin zu empfehlen, das den bittersten der bis jetzt bekannten leicht zugänglichen Körper darstellt.

Messung der Reaktionszeit.

Zwischen der Einwirkung eines Geschmacksreizes und der Erkennung seiner Qualität verläuft eine gewisse Zeit. W. v. Wittich und W. A. Grünhagen¹⁾ fanden sie zu 0,167 Sek. für den durch einen elektrischen Strom hervorgerufenen Reiz. Bei Mischungsversuchen mit den vier Geschmacksqualitäten wird zunächst salzig, dann süß, dann sauer und zuletzt bitter empfunden (Schirmacher). M. v. Vintschgau und J. Hönigschmied²⁾ studierten die Dauer der Reaktionszeit für Geschmacksempfindungen: 1. während die Versuchsperson über die Qualität der zu prüfenden Substanz unterrichtet war, 2. wenn sie im unklaren über die Substanz war, 3. wenn sie über die Wahl von zwei in Betracht kommenden Stoffen im unklaren war. Es wurden an der Basis der Zunge gefunden:

Für die Berührung der Schleimhaut	0,1409	Sek.
Reaktionszeit für süßen Geschmack	0,552	„
„ „ bitteren Geschmack	0,502	„
„ „ salzigen Geschmack	0,543	„

An der Spitze der Zunge:

	I.	2.	3. Person
Berührung	0,1507	0,1251	0,1742
salzig	0,1598	0,597	„
süß	0,1639	0,752	0,3502
sauer	0,1676	„	„
bitter	0,2196	0,993	„

¹⁾ Conf. L. Marchand, S. 168.

²⁾ Arch. f. d. gesamt. Physiol. 10, 1, 12, 87 und 14, 443; conf. L. Marchand, S. 168.

In der folgenden Tabelle gibt die erste Kolonne die Zeit an, die die Versuchsperson brauchte, um eine bestimmte Geschmacksart von Wasser zu unterscheiden. Der zweite Teil gibt die Reaktionszeiten zur Erkennung von reinem Wasser und vier charakteristischen Stoffen, während die Versuchsperson die Substanz nicht kannte.

	Unterscheidung d. schmeckenden Stoffes von H ₂ O	Unterscheidung von				
		Wasser	Kochsalz	Säure	Zucker	Chinin
Kochsalz	0,1598	0,2766		0,3338	0,3378	0,4802
Säure	0,1676	0,3315	0,3749		0,4081	0,4096
Zucker	0,1639	0,3840	0,3688	0,4373		0,4224
Chinin	0,2196	0,4129	0,4388	0,5095	0,4210	

Beaunis¹⁾ fand an der Spitze und dem Rücken der Zunge folgende Zahlen:

	Spitze		Rücken	
	max.	min.	max.	min.
salzig	0,25	0,72	0,70	0,146
süß	0,30	0,85		0,166
sauer	0,64	0,70	0,165	0,190
bitter	2,00	7,00	i. Mittel 1 Sek.	i. Mittel ½ Sek.

Während der Dauer des Reizes kann sich die Qualität des Geschmacks ändern. Es liegt kein Beweis dafür vor, daß die Empfindung den Reiz überdauert. Die Zahlen von J. Hönigsschmied sind wohl zu niedrig; denn F. Kiesow wie auch W. Nagel²⁾ bestätigen die Resultate Beaunis'. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch Ch. Henry³⁾. Dieser maß die Reaktionszeit durch einen sehr schwachen elektrischen Strom, den er durch ein Silber-Magnesiumstreifenpaar, das durch feuchtes Filtrierpapier getrennt war, erzeugte. Legt die Versuchsperson die Zunge an den Silberstreifen, so schließt sie den Strom; zieht sie sie zurück, so unterbricht sie ihn. Die so erhaltenen Zahlen für sauren Geschmack schwanken zwischen 1,4 und 5 Sek., sind aber für dieselbe Person ziemlich konstant.

Trotz der Verfeinerung der Meßmethoden sind die Beziehungen zwischen der Energie der Erregung und der der Empfindung nicht genügend geklärt. Die Versuche beruhen zum großen Teil auf schwankender physiologischer Grundlage und sind nach W. Wundt zur Hälfte falsch. In Anbetracht der großen Wichtigkeit des Gegenstandes sind weitere Experimente erwünscht.

¹⁾ Recherches expérimentales sur les conditions de l'activité cérébrale et sur la physiologie des nerfs, Paris 1884.

²⁾ Lehrbuch, Bd. 3, 645.

³⁾ Société biol. 27. Oktober 1894, C. r. S. 682.

7. Psychologie des Geschmacks.

Tiere können instinktiv durch den Geschmack unterscheiden, ob ihnen eine Speise zuträglich ist oder nicht. Dem Menschen fehlt diese Fähigkeit. Das Kind nimmt unterschiedslos alles in den Mund. Es gibt angenehm schmeckende Gifte und unangenehm schmeckende Nährstoffe. Eine Beziehung zwischen Geschmack und Giftigkeit existiert nicht. Nur die Erfahrung und andere Sinne warnen vor dem Genuß mancher schädlichen Substanz.

Der Geschmack kommt besonders im Moment des Schluckens zur Geltung. Man vergiftet sich oft, weil man den bitteren unangenehmen Geschmack, für den der hintere Teil der Zunge besonders empfänglich ist, erst merkt, wenn die Substanz bereits von den unfreiwilligen Schluckbewegungen ergriffen wurde. Durch langsames und wiederholtes Kosten erhält man einen stärkeren Geschmackseindruck. Daher kann man unangenehm schmeckende Stoffe häufig nur durch schnelles Schlucken in den Magen befördern.

Tiere haben im allgemeinen einen weniger feinen Geschmack als Menschen. Nur gewisse Insekten haben einen feinen Sinn für Süßes. Beim Menschen ist der Geschmackssinn individuell sehr verschieden und bei demselben Subjekt auch nach dem Alter different. Kinder haben schon von Geburt an einen scharf ausgeprägten Geschmack. Sie nehmen die Brust lieber, wenn sie mit Honig beschmiert ist; sie verweigern die Nahrung, wenn diese einen unangenehmen Geschmack hat. Ferner haben Kinder einen schärferen Geschmackssinn als Erwachsene. Sie erkennen Chinin noch in einer Verdünnung von 1 : 300 000, Erwachsene erst bei 1 : 100 000. Für süß sind sie auch, aber nicht in gleichem Maße, empfindlicher als Erwachsene, für sauer und salzig herrscht gleiche Empfindlichkeit. Die Allgemeinempfindlichkeit ist bei Kindern, die Wahrnehmungsfähigkeit einer bestimmten Qualität bei Erwachsenen größer. Mädchen haben eine größere Geschmacksempfindlichkeit für bitter als Knaben, letztere für süß. Für salzig besteht kein Unterschied. Das ausgewachsene Weib hat einen besser entwickelten Geschmack als der Mann, besonders für süß, bitter und sauer, für salzig ebensogut oder eher schlechter. Beim Greise nimmt die Geschmackspertzeption ab. Er hat nur noch vage Geschmacksempfindungen, aber kein Qualitätsverständnis mehr, und zwar nicht infolge einer Verletzung peripherischer Organe, sondern infolge Atrophie der Hirnrinde. Der Geschmackssinn überdauert die anderen Sinne, ist aber sehr geschwächt.

Der Gesundheitszustand bewirkt Schwankungen des Geschmacks. Die Perzeption ist herabgemindert, wenn der Mund trocken oder sehr feucht ist, oder wenn man bei Krankheitszuständen ein bitterliches Gefühl auf der Zunge hat. Bei Seekrankheit erscheint jede Speise geschmacklos, trotzdem wir jede der vier Geschmacksqualitäten unterscheiden können. Die Geschmacksschärfe ist morgens schlechter als abends, schwankt aber auch sehr beträchtlich an den verschiedenen Tagen.

Übung und Aufmerksamkeit schärfen den Geschmackssinn. Letztere findet sich oft erst nach dem Schlucken ein. Beim Kosten ist man von vornherein aufmerksam. Geschmacksempfindungen können einfach und zusammengesetzt sein, gleichzeitig und sukzessiv.

Durch Übung gelingt es, diese Unterschiede herauszumerken. Durch diese erlangen manche Personen eine kolossal gesteigerte Geschmacksempfindlichkeit. Weinhändler können vielfach Alter und Herkunft eines Weines mit unglaublicher Sicherheit bestimmen.

Der Gefühlston spielt eine wesentliche Rolle bei Geschmacksempfindungen. Das Kind pflegt das Süße mit angenehm zu identifizieren; die anderen Qualitäten hält es bei hoher Intensität stets für unangenehm, bei mittlerer höchstens für indifferent. Auch der Erwachsene hat die Neigung, unter Umständen Saures, Bitteres und Salziges gern zu genießen oder Kombinationen zu bevorzugen. Im Sprachgebrauch bezeichnet süß stets etwas Angenehmes, bitter und sauer etwas Unerfreuliches. Auch mit gesalzen und versalzen wird in übertragenem Sinne etwas Widriges gemeint. Fade bedeutet auch langweilig. Bei Geisteskranken fällt die Empfindung für angenehm mit dem Stadium der Exaltation, für unangenehm mit dem der Depression zusammen.

Die Gewohnheit modifiziert die Geschmacksempfindung bei Tieren und Menschen. So schmeckt Tabakrauch anfangs schlecht. Viele Völker essen verfaulte Stoffe, die uns den größten Widerwillen einflößen, und oft beobachtet man bei solchem Genusse den Ausdruck des Wohlbehagens (Schlürfen, Schmatzen).

Erblichkeit kann die Geschmacksempfindung beeinflussen. Man beobachtete bei Mitgliedern von vier Generationen eine Abneigung gegen einen für gewöhnlich als angenehm empfundenen Geschmack.

Eine unangenehme Geschmacksempfindung löst Mißbehagen (*dégout*) aus, das von Übelkeit und Erbrechen begleitet sein kann¹⁾. Schon der Gedanke an einen unangenehmen Geschmack kann diese Wirkung haben. Doch kann sie auch durch andere Empfindungen verursacht werden, z. B. durch bloßes Reiben der Zunge oder des Zäpfchens. Bitterlich schmeckende Substanzen lösen bei dauernder Einwirkung oft Übelkeit aus, aber auch süßen und salzigen Stoffen kommt manchmal ein gleicher Einfluß zu. Der Nervus glossopharyngeus ist der Übelkeitsnerv.

Geschmacksempfindungen können Erregungszustände auslösen, so z. B. der Geschmack eines eben genossenen Getränkes, der uns zu der Ansicht bringt, letzteres habe schädliche Stoffe enthalten. Diese Erregung ist cerebralen Ursprungs.

Manchmal erscheinen dem Geschmack Substanzen anders, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Illusion ist beim normalen Menschen selten, weil die anderen Sinne korrigierend wirken. Das Phänomen ist psysischer

¹⁾ Anm. Die meisten Medikamente schmecken bitter und erregen deshalb bei den Kranken, deren Geschmacksempfindlichkeit häufig noch gesteigert ist, Widerwillen, und zwar nicht bloß bei Kindern und Frauen, sondern auch Männern. Deshalb muß der Arzt den größten Wert darauf legen, den Geschmack der Arzneien zu verbessern. Hierzu dienen ausnahmslos die Süßstoffe.

Natur. Kindern, denen die Erfahrung fehlt, kann man leicht eine derartige Illusion suggerieren.

Daß sich Geschmackseindrücke kompensieren können, wird von H. Öhrwell bestritten, von E. Brücke¹⁾ entschieden bejaht. Fr. Kiesow²⁾ ist auf Grund eingehendster Versuche der letzteren Anschauung beigetreten und hat unzweifelhafte Beweise dafür geliefert. Er prüfte die Kombinationen süß-salzig, süß-sauer, süß-bitter, salzig-sauer, salzig-bitter und sauer-bitter unter Anwendung von Rohrzucker, Salzsäure, Kochsalz und Chinin. Nur ausnahmsweise erhält man nahezu geschmacklose Mischungen. So z. B. gibt Zucker mit Kochsalz in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis einen laugig-faden Geschmack, der an keine der beiden Komponenten erinnert. Je schwächer die Lösung, desto leichter war der indifferente Punkt zu finden. Bei verschiedener Konzentration bedarf es verschiedener Gehaltsmengen, um das Ziel zu erreichen. Mit der Kompensation ist eine Abschwächung der Intensität verknüpft. Je stärker der Reiz, desto schwieriger ist es, die Mischempfindung zu erzielen. Meist werden beide Qualitäten neben- oder nacheinander beobachtet; das letztere fast stets bei der Mischung bitter-süß, deren Bestandteile an verschiedenen Zungenregionen perzipiert werden und auch zeitlich nacheinander zum Bewußtsein gelangen. Die Kompensation der Geschmacksqualitäten ist also in einzelnen Fällen zweifellos vorhanden und wird auch von W. Nagel³⁾ anerkannt. Die Erscheinung ist der der Komplementärfarben in keiner Weise vergleichbar.

Umstimmungs- und Kontrasterscheinungen sind im Geschmacksgebiet oft beobachtet worden. Wenn man salzig oder bitter gekostet hat, dann schmeckt reines Wasser süß. Die Nachempfindung ist stets schwächer als die Hauptempfindung. Eine 1 proz. Kaliumchloratlösung hat einen faden undefinierbaren Geschmack. Danach schmeckt reines Wasser intensiv süß⁴⁾. Ähnlich, aber viel schwächer wirkt Kalisalpeter. Ausspülung des Mundes mit Kupfersulfat- oder Kalipermananganatlösung verleiht dem Zigarrenrauch einen widerlich süßen Geschmack⁵⁾. Hierher gehört vielleicht auch die Beobachtung von L. Gattermann⁶⁾, daß schon minimale Mengen von Blausäure, die die Luft enthält, dem Zigarrenrauch einen unverkennbaren eigentümlichen Geschmack verleihen, der als Warnungszeichen benutzt werden kann. Auf eine ähnliche Erscheinung hat schon A. Butlerow im Jahre 1867 aufmerksam gemacht⁷⁾. Der sehr unangenehme Geruch von Zinkmethyl hinterläßt im Schlunde während einiger Stunden eine äußerst peinliche Empfindung. Diese „gibt sich besonders beim Rauchen dahin

¹⁾ Vorlesungen über Physiologie, 2, 265.

²⁾ W. Wundts Philos. Studien, 12, 255.

³⁾ Physiologie der Sinne, 1905, 643.

⁴⁾ W. Nagel, Ztschr. f. Psychol. der Sinnesorg. 10, 35.

⁵⁾ J. Frentzel, Centralbl. f. Physiol. 10, 3.

⁶⁾ A. 357, 319.

⁷⁾ A. 144, 40.

kund, daß der Geschmack von Tabak verändert, unangenehm und süßlich erscheint“. Eine 1 proz. Kochsalzlösung verstärkt die Geschmacksintensität einer 12 proz. Zuckerlösung¹⁾. Eine 15 proz. Zuckerlösung mit 0,01 % Kochsalz oder 0,001 % Chininsulfat schmeckt süßer als in reinem Zustand, während der Zusatz sogleich wahrgenommen wird, sobald seine Menge eine minimale obere Grenze überschreitet. Vanillin, Alkalien und Säuren wirken ähnlich, aber nicht so deutlich. Die verschiedene Süßigkeit fast reiner Zuckersorten beruht nicht auf Unterschieden im Zuckergehalt, der fast stets über 99 % ist, sondern auf minimalen Beimengungen, die die Beurteilung des vom reinen Zucker bewirkten Sinnesausdrucks durch gleichzeitige Erregung anderer Nerven beeinflussen. Auf Veranlassung von W. Sternberg kommt eine Mannitschokolade für Diabetiker in den Handel, deren Geschmack durch Zusatz von etwas Kochsalz verstärkt erscheint. Nach Behandlung der Zunge mit verdünnter Schwefelsäure schmeckt Wasser süß²⁾. Hier wie in den obigen Fällen liegt eine Umstimmungserscheinung vor. Durch Kontrastwirkung erklärt sich die bekannte Tatsache, daß saure Getränke intensiver schmecken, sobald man vorher Süßes genossen hat³⁾. Nach H. Öhrwall liegt hier aber eher eine Umstimmung des Gefühlstones vor. Fr. Kiesow hält es für sicher, daß salzig und süß, salzig und sauer, süß und sauer kontrastieren⁴⁾, und zwar sowohl bei simultaner Reizung homologer Zungenteile wie auch bei sukzessiver Reizung der gleichen Schmeckfläche⁵⁾. Für bitter gelten diese Empfindungen nicht.

Der Geschmack stumpft ab. Eine andauernde Einwirkung wird bald schwächer empfunden. Zuckerkrankte schmecken nicht mehr den in ihrem Speichel enthaltenen Zucker. Eine 1 proz. Zuckerlösung erzeugt bei dauernder Applikation trotz gespannter Aufmerksamkeit bald keine Empfindung mehr. Es tritt eine Ermüdung ein. Diese ist ganz verschieden von der Zerstretheit, die dem fortgesetzt wirkenden Reize folgt, und findet sich stets nur bei derselben Reizqualität ein.

Geschmacksempfindungen hinterlassen wie andere Sinnesreize Erinnerungsbilder, die, oft mit Geruchserinnerungen kombiniert, im Gedächtnis aufbewahrt werden. Eine Folge dieses Geschmacksgedächtnisses ist die Sättigung, die man am oft empfundenen Reize hat. Eine weitere Folge sind Geschmackerscheinungen im Traume, die — wenn auch selten — zur Beobachtung gelangen.

¹⁾ N. Zuntz, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1892, 556; conf. ähnliche Erscheinungen: G. Heymans, Ztschr. f. Psych. u. Physiol. der Sinnesorg. 21, 321.

²⁾ V. Adducco und U. Mosso, Giorn. R. acad. med. 1896.

³⁾ J. Müller, Lehrbuch der Physiologie des Menschen 2 (1840), 493.

⁴⁾ W. Wundts Philos. Studien, 10, Heft 3 und 4.

⁵⁾ Anm. Die Lehre von den Kontrasteinwirkungen fällt in das Gebiet der Psychophysik, für das das Weber-Fechnersche Gesetz gilt: Die Stärke der Empfindung wächst immer um den gleichen Betrag, wenn der Reiz in einem bestimmten Verhältnis vermehrt wird, oder ein eben merkbarer Zuwachs der Empfindung stellt auf jeder Intensitätsstufe eine Vermehrung von gleicher Größe dar. So folgt z. B. die Süßempfindung von Zucker und Saccharin annäherungsweise diesem Gesetz. Abweichungen finden sich besonders an der oberen und unteren Grenze, d. h. bei sehr verdünnten oder sehr konzentrierten Lösungen.

Kurz dauernde Geschmacksempfindungen erhöhen anfangs die Arbeitskraft; bei längerer Einwirkung vermindern sie sie und beschleunigen den Eintritt der Ermüdung.

8. Anomalien des Geschmackssinns.

Es gibt objektive und subjektive Störungen des Geschmackssinns. Ersterer werden durch bestimmte Reagentien, die auf die Geschmacksnervenendigungen einwirken, verursacht, letztere durch Reizung des Geschmackszentrums.

Objektive Anomalien sind die Ageusie, das Fehlen des Geschmacks, Hypogeusie, die Minderung der Geschmacksempfindlichkeit, Hypergeusie, die Steigerung der Geschmacksempfindlichkeit, und die Parageusie, eine Geschmacksempfindung, die der Qualität des Reizes nicht entspricht.

Objektive Anomalien.

Nach W. Sternberg ist die Zahl der Menschen, welche in bezug auf den Geschmack schwach- oder stumpfsinnig sind, größer als die der scharfsinnigen. Alle organischen oder funktionellen Veränderungen, die den Geschmacksapparat vom Zentrum bis zu den Nervenendigungen treffen, bewirken eine Aufhebung oder Minderung der Geschmacksempfindung. Gehirnverletzungen, die das Geschmackszentrum berühren, oder angeborene Gehirnmißbildungen führen zu Ageusie oder Hypogeusie. Bei allgemeiner Paralyse fehlt der Geschmack namentlich für salzige Substanzen. Epileptiker haben nach ihren Anfällen fast stets die Empfindung für süß, häufig auch für salzig, selten für bitter verloren. Geborene Idioten können oft Geschmacksqualitäten nicht unterscheiden. Meist leiden sie an allgemeiner Ageusie oder Hypogeusie. Verfolgungswahnsinnige, die eine Vergiftung befürchten, leiden manchmal an Hypergeusie.

Auch erbliche Hypogeusie ist beobachtet worden.

Es wurde bei einer Anzahl von Verbrechern geprüft, ob ihr moralischer Defekt mit Mängeln der Sinnesorgane parallel geht. Man konstatierte, daß Zufallsverbrecher — mit fast normaler Moral — das schärfste Geschmacksvermögen haben. Gemindert war es bei Gelegenheitsverbrechern, am mangelhaftesten bei den moralisch ganz minderwertigen Berufsverbrechern. Zur Kontrolle wurde festgestellt, daß gebildete unbescholtene Personen ein wesentlich schärferes Geschmacksvermögen haben.

Ageusie wurde auch nach schweren Infektionskrankheiten beobachtet, Hemiageusie und -hypogeusie bei manchen Hysterischen. Das angegriffene Geschmacksfeld ist meist das linke. Die Geschmacksstörung braucht nur eine einzige Qualität zu betreffen und kann sich auf eine bestimmte Zungenregion beschränken. In einzelnen Fällen lag Parageusie vor. Der Patient empfand salzig statt bitter. Häufig sind sich die Kranken ihres Defekts nicht bewußt.

Bei neuropathischen Personen wurde manchmal die Verbindung einer Geschmacks- mit einer Farbenempfindung beobachtet. Beim

Kosten einer sauren Substanz wurde blau, einer bitteren rot oder gelb wahrgenommen. Umgekehrt rief blau die Empfindung einer Säure hervor. In anderen Fällen wurden Kombinationen der Geschmacksempfindungen mit grünen, gelben und violetten Farbenercheinungen konstatiert.

Bei Tabikern fand man Ageusie, Hypogeusie, Verzögerung der Geschmacksempfindung, Verlust der Lokalisation des Geschmackseizes usw.

Es gibt verschiedene Substanzen, mit denen man experimentell eine temporäre Ageusie für süß und bitter zu erzeugen vermag, ohne das Geschmacksvermögen für sauer, salzig, ferner für adstringierend oder für Tastempfindungen zu beeinflussen. Am bekanntesten ist die Gymnemasäure, $C_{32}N_{55}O_{12}$, die zu ca. 6 % in den Blättern der *Gymnema sylvestris* (Asklepiad.), eines afrikanischen Schlinggewächses, enthalten ist, ein grünlich gelbes, herb-säuerlich schmeckendes Pulver, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst. Die Substanz wurde 1887 von Hooper¹⁾ isoliert. Sie ist der Chrysophansäure verwandt und steht zum Anthracen in Beziehung. Zu ihrer Darstellung²⁾ werden die Blätter extrahiert. Man fällt das Filtrat mit Salzsäure, löst den Niederschlag in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Kochen mit Tierkohle und dampft sie ein. Gymnemasäure wird in alkoholischer Lösung vor dem Einnehmen bitterer Arzneien viel benutzt. Man bepinselt die Zunge mit einer 1proz. Lösung von gymnemasäurem Natrium³⁾. Oder man kaut Teeblätter, die mit einer 2proz. Lösung befeuchtet sind, oder nimmt Tabletten, die 0,1 g der gepulverten Blätter enthalten, ca. 10 Minuten lang in den Mund, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, die ca. 2 Stunden lang anhält. Ganz ähnlich wirkt die Eriodictyonsäure, die in den als *Yerba santa* bezeichneten Blättern von *Eriodictyon californicum* (*Eriod. tomentosum angustifolium* und *glutinosum*) enthalten ist. Die Amerikaner verwenden ihren Syrup als geschmackverdeckenden Zusatz zu flüssigen Arzneien. Der von *Bumelia dulcifica* (*Sapota* c.) stammenden Wunderfrucht des Sudan schreiben die Berichte der Reisenden die Fähigkeit zu, bitteren, ja selbst sauren Geschmack in süßen zu verwandeln. Das gleiche gilt von der aus dem Westen Afrikas stammenden Frucht von *Phrygnium Danielli* (*Zingiberaz.*). Bei letzterer ist es der die Samen umgebende Schleim der Beere, welcher die Geschmacksempfindung für widrige Arzneien abstumpft.

Gymnemasäure hebt den süßen Geschmack von Glycerin sehr schnell auf allen Teilen der Zunge auf, den bitteren ebenfalls, besonders auf dem Rücken der Zunge. Zucker und Chinin erscheinen völlig geschmacklos. Sauer wird in dünnerer Lösung sicher nicht, salzig, wenn überhaupt, nur äußerst wenig beeinflusst (Shore). Magnesiumsulfat

¹⁾ Nature **35**, 565. Edgeworth hat die charakteristische Eigenschaft der Blätter entdeckt.

²⁾ L. E. Shore, The Journ. of anat. and physiol. **13**, 191.

³⁾ Ders., Journ. of Physiol. **13** (1892).

bewirkt bitteren Geschmack am Zungenrücken, sauren an der Spitze. Nur der erstere wird durch Gymnemasäure aufgehoben. Ähnlich wird aus der durch Bleizucker erzeugten Geschmacksempfindung, die gleichzeitig süß, adstringierend und sauer-brennend ist, nur die erste Komponente ausgeschaltet. Berührung und Schmerzempfindung werden nicht beeinflusst.

Cocain¹⁾ und Eucaïn B²⁾ erzeugen bei intensiver Einwirkung Anästhesie. Bei schwächerer heben sie indessen nur die Empfindung für bitter auf³⁾. Die Mittel können gleich der Gymnemasäure bei der Erforschung der Physiologie des Geschmacks gute Dienste leisten⁴⁾. Auch Hypergeusie, die im Krankheitszustande sehr häufig vorkommt, kann man künstlich erzeugen; sehr schwache Lösungen von Cocain, Chloral, Chloroform und Alkohol erhöhen die Geschmacksempfindung für bitter⁵⁾.

Subjektive Störungen.

Die Illusion⁶⁾ wird weniger durch den wirklichen Geschmacksreiz als durch seine Interpretation bedingt.

Geschmackshalluzinationen, durch Reizung des Zentrums oder des peripherischen Nervenapparates hervorgerufen, können ein- oder beiderseitig und ein Zeichen von Geisteskrankheit sein. Gewisse Gifte, wie Santonin, können Geschmackshalluzinationen auslösen. Nach schweren Fiebern beklagen sich Patienten über bitteren Geschmack im Munde oder über Mangel an jedem Geschmack. Verfolgungswahnsinnige haben oft eine unangenehme Geschmacksempfindung, die sie ihren vermeintlichen Feinden zur Last legen, manche Geistesranke aber auch eine angenehme. Bei Melancholikern ist die Illusion häufiger als die Halluzination. Sie beklagen sich oft über bitteren, salzigen, brandigen, Blutgeschmack usw., In manchen Fällen mag diese Empfindung nicht subjektiv sein, sondern durch pathologische Produkte hervorgerufen.

Perversität des Geschmacks findet sich bei Mensch und Tier oft, namentlich bei Hysterikern, schwangeren Frauen usw. Die sehr häufige Krankheit (Malacie) besteht im Verspeisen ungewöhnlicher Stoffe (Salz, Essig, grüne Früchte, Pfeffer), oft sogar unappetitlicher Sachen (Urin, Exkrementen). Derartige Geschmackspersionen lassen sich in der Hypnose willkürlich hervorrufen. Die Gewohnheit von Kulturmenschen, Wildbret mit Haut-goût zu bevorzugen, gehört gleichfalls hierher.

¹⁾ H. J. Knapp, Arch. f. Augenheilk. 15, 398; Deutsch. med. Wochschr. 1896; V. Adducio u. U. Mosso, Giorn. R. Accad. med. 1896.

²⁾ A. Fontana, Ztschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg. 28, 253.

³⁾ B. v. Anrep, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 21, 38.

⁴⁾ Anm. Hierbei sei an die Tatsache erinnert, daß Käse Substanzen (Aminosäuren) enthält, welche die Geschmacksempfindung für sauer abstumpfen (Weinprobe).

⁵⁾ P. Ferrari, Arch. ital. de Biol. 42, III, 411.

⁶⁾ Siehe S. 49.

9. Betätigung des Geschmackssinns in der Chemie.

Farbe und Geruch dienen ungleich häufiger als der Geschmack in der Chemie zur Erkennung und Unterscheidung ähnlicher Substanzen und zur Beurteilung des Beginnes und des Endes einer Reaktion. Immerhin hat man öfters den Geschmack für diese Zwecke ausgenützt. Ja bei genügender Übung erlangt die Zunge eine unglaubliche Sicherheit im Erkennen von Verunreinigungen.

In einem Gemisch der isomeren Nitrobenzoësäuren ist die o-Verbindung leicht durch ihren süßen Geschmack nachweisbar. Der Geschmack der Aminosäuren kann manchmal zur Unterscheidung der sonst so ähnlichen Verbindungen dienen, weil er in einer Abhängigkeit von der Struktur steht¹⁾. Aminosäuren schmecken süß, Polypeptide bitter. Deshalb kann man die Anwesenheit der ersteren in den letzteren am Geschmack ersehen. Das ist zur Beurteilung der Reinheit der Polypeptide, die ja aus den Aminosäuren gewonnen werden, wichtig²⁾ 5-Nitro-2-bromanilin kann durch seinen Geschmack selbst in der dünnsten Lösung nachgewiesen werden³⁾. Veronal wurde von M. Conrad⁴⁾ durch seinen Geschmack charakterisiert. Die Eigenschaft aromatischer Ester, die Geschmacksnerven zu betäuben, kann als einfaches scharfes Mittel zum Nachweis minimalster Mengen dienen⁵⁾. Wir haben schon S. 50 darauf hingewiesen, daß man Spuren von Blausäure, die sich dem Geruch völlig entziehen, durch Zigarrenrauch erkennen kann, der einen charakteristischen Geschmack erhält. Es empfiehlt sich direkt, beim Arbeiten mit Blausäure zu rauchen⁶⁾. Bei Gewinnung des 2-Nitro-4-aminophenols wurde aus dem süßen Geschmack der Mutterlaugen auf die Anwesenheit des 4-Nitro-2-aminophenols⁷⁾ geschlossen, dessen Isolierung dann auch gelang. Als Th. Posner⁸⁾ Phenylalanin aus Zimtsäure mittels Hydroxylamin erhalten hatte, glaubte er lange, die α -Verbindung in Händen zu haben. Eine Geschmacksprüfung hätte ihn sofort überzeugt, daß das isomere β -Phenylalanin vorlag, und ihm viel Arbeit erspart. Erst nach langer Zeit kam seine Berichtigung, die auch auf den Geschmack der Körper Bezug nahm. Durch den Geschmack verrät sich, ob eine Chinolinbase ein — bitter schmeckendes — Jodmethylat gebildet hat⁹⁾.

Unsere Zunge ist für den Geschmack von Säuren so empfindlich, daß man diese bei genügender Übung bis auf 1—2 % genau durch

¹⁾ E. Fischer, B. **35**, 2662.

²⁾ E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren usw., Berlin 1906, Jul. Springer; S. 49.

³⁾ H. L. Wheeler, Am. **17**, 700.

⁴⁾ A. **240**, 317.

⁵⁾ A. Einhorn, A. **371**, 127. Verf. weist darauf hin, daß starke bouquetreiche Rhein-, Burgunder- und Bordeauxweine häufig eine kurze lokale Anästhesie bewirken, die wahrscheinlich von Spuren aromatischer Ester hervorgerufen wird.

⁶⁾ L. Gattermann, A. **357**, 319.

⁷⁾ F. Kehrman u. M. Idzkowska, B. **32**, 1066.

⁸⁾ B. **36**, 4310; B. **38**, 2316.

⁹⁾ H. Decker, B. **24**, 1984 (S. 542).

bloßes Kosten bestimmen kann¹⁾. Die Zunge ersetzt also den Indikator. Auch für Fette gilt ähnliches²⁾. Man kann die geringste Verunreinigung herauschmecken, während die chemische Analyse vollständig versagt. Kenner dieses Gebiets erhalten eine staunenswerte Routine und können ein einwandsfreies Urteil abgeben³⁾. Weniger gut Veranlagte oder Geübte können natürlich eine Nachprüfung nicht ausführen.

Will man Saccharin zu o-sulfaminbenzoësaurem Ammon aufspalten, so ist das Ende der Reaktion durch das Verschwinden des süßen Geschmacks gekennzeichnet⁴⁾. Eben dieser dient natürlich stets zum analytischen Nachweis des Präparats. Ein technisches Verfahren zur Trennung des Saccharins von der p-Sulfaminbenzoësäure beruht im Auskochen des Gemisches mit Xylol, das so lange fortgesetzt wird, bis die p-Verbindung geschmackfrei ist. Bei der Darstellung von Chininkohlensäurephenylester aus Chinin und Phenolcarbonat erkennt man gleichfalls die Vollendung der Reaktion an der Geschmackslosigkeit der Reaktionsmasse⁵⁾. A. Butlerow⁶⁾ reinigte Äthylenchlorhydrin durch Destillation mit Wasserdampf. Er destillierte so lange, als das Destillat noch süßen Geschmack zeigte. Wenn man Thioformp-toluid⁷⁾ aus Form-o-toluid und Phosphorpentasulfid herstellt, dann soll man so lange erhitzen, bis sich bitterer Geschmack zeigt.

Diese Beispiele tun in ausgiebiger Weise dar, wie man von seinem Geschmackssinn in der präparativen und analytischen Chemie Gebrauch macht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dies in Zukunft noch erfolgreicher geschehen kann.

III. Beteiligung der Elemente am Bau von Geschmacks- und speziell Süßstoffen.

1. Über den Geschmack anorganischer Verbindungen.

Einige Bemerkungen über den Geschmack anorganischer Substanzen dürfen in diesem Buche nicht fehlen, weil wichtige Beobachtungen, die einen Zusammenhang der Geschmacksqualitäten mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Geschmacks-träger aufdecken, nur an anorganischen Körpern gemacht worden sind. Letztere sind wegen ihrer einfachen Struktur, ihrer Unveränderlich-

¹⁾ Th. W. Richards, Am. **20** (18 98, 121).

²⁾ P. Hermann, Ch. Z. **29**, 585.

³⁾ Anm. In ähnlicher Weise kann man Tee, Hopfen, Kaffee usw. bei genügender Übung beurteilen; conf. G. Cohn, Die Riechstoffe, 1904, 193.

⁴⁾ C. Fahlberg u. R. Barge, B. **22**, 755; Saccharinfabrik vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen, D. R. P. 220171, Kl. 12 o, 13. Januar 1909.

⁵⁾ Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D. R. P. 117 095. Kl. 12 p, 28. Februar 1899.

⁶⁾ A. **144**, 40.

⁷⁾ A. Senier, B. **18**, 2293

keit, ihrer leichten Reindarstellung und ihrer Löslichkeitsverhältnisse für die Forschung besonders geeignet.

Man erkennt leicht, daß das anorganische Gebiet alle vier Geschmacksqualitäten beherbergt und sich in dieser Beziehung in keiner Weise prinzipiell vom organischen unterscheidet. Es seien zum Beweise einige Verbindungen mit ihrem Geschmack als Beispiele angeführt. Es schmecken:

- süß bzw. süßlich: Laugen in sehr großer Verdünnung¹⁾, Stickstoffoxydul, Natriumhexametaphosphat $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, Zinkbromid, Antimonpentasulfid (?), Monoaminophosphorsäure $\text{PONH}_2(\text{OH})_2$, Silberthiosulfat $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ²⁾ und seine Doppelsalze mit Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Strontiumthiosulfat, Natriumgoldoxydulthiosulfat $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Nickelthiosulfat, Indiumchlorid und -sulfat;
- süß-säuerlich: Ammoniakalaun, Ceroxydsalze;
- süßlich herb (adstringierend): Nickelsalze, Beryllsalze, Samariumsalze, osmiumsaures Kalium, Aluminiumsulfat, Alaun, Didymsulfat;
- süßlich (kühlend), alkalisch: Borax;
- bitterlich süß: Wasserstoffsupersulfid, Wolframsäure $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- süß, dann bitter: Praseodymsulfat.
- süßlich bitter und adstringierend: Übermangansäure, Kaliumpermanganat³⁾;
- süßlich, adstringierend, metallisch: Chlorblei;
- bitterlich süß, salzig: Natriumhypophosphat;
- geschmacklos, dann bitter: Tellurdioxyd;
- bitter: Phosphorwasserstoff³⁾, Baryum- und Strontiumchlorid, Kaliumsulfid, Kalium- und Strontiumdithionat, Natrium- und Kaliumthiosulfat (kühlend), Calciumnitrat (kühlend), Ammoniumsulfat (scharf), Kaliumbromat, Magnesiumsulfat und andere lösliche Magnesiumsalze, Magnesiumammonchlorid $\text{MgCl}_2 \cdot \text{AmCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, Cadmiumchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumrutheniumchlorid $\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, Metawolframsäure $\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, Natriumwolframat, Natriumvanadinat, Aurichlorid;
- herb und bitter: Trithionsäure, Baryumbromid, Rutheniumdihydroxyd $\text{RuO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$;
- bitter und adstringierend: kolloidale Wolframsäure, Kupferniträt;
- bitter und laugenhaft: Calciumhypophosphit, Natriumhyposulfid, Kaliumsulfhydrat;
- bitterlich metallisch: Kaliumchromat (kühlend), Mangansulfat, Silbernitrat;
- bitter und salzig: Lithiumjodid, Natriumjodid;
- salzig bitter: Salmiak, Cäsiumhalogenide, Rubidiumhalogenide, Natriumbromid, Baryumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumtrithio-

¹⁾ Nach W. Sternberg ist Kalilauge in jeder Verdünnung geschmacklos.

²⁾ W. Sternberg konnte den Süßgeschmack nicht wahrnehmen.

³⁾ Nach anderen Angaben: herb, fade, widrig.

nat $K_2S_2O_8$, Lithiumsulfat, Natrium- und Kaliumsulfat, Natriumammonsulfat, Kaliumdimetaphosphat $K_2P_2O_6 + H_2O$, Rutheniumchloridammoniak $Ru \begin{cases} NH_3 \cdot NH_3Cl \\ NH_3 \cdot NH_3Cl \end{cases}$;

salzig: Lithiumchlorid, Kochsalz, Kaliumazimid, Roseo(Luteo)-kobaltsalze, Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Ammonfluorid (stechend), Bromkalium (stechend), Jodkalium (scharf), Dinatriumorthophosphat, Ammonbicarbonat, Rubidiumsulfat, Rubidiumperchlorat, Aurochlorid; Hydroxylaminchlorhydrat;

salzig und laugenhaft: Kaliumchlorid, Natriumbromid, Kaliumbicarbonat;

salzig und adstringierend: Zinkchlorid;

adstringierend: Cadmiumbromid, Magnesiumjodid, Rutheniumtetroxyd und -sesquichlorid Ru_2Cl_6 , Ruthenodiaminhydroxyd

$Ru \begin{cases} NH_3-NH_2OH \\ NH_3-NH_2OH \end{cases}$ (ätzend);

alkalisch: Laugen, Natrium- und Kaliumcarbonat, Natriumphosphat;

metallisch: Zinkchlorid-kaliumchlorid, Thallocarbonat (ätzend), Quecksilberchlorid, Mercurinitrat, Silberfluorid, tellurige Säure, Tellursäure;

sauer: Säuren, Monokaliumphosphat und andere saure Salze.

Viele dieser Geschmacksqualitäten sind noch strittig. Die Unterscheidung feinerer Nuancen ist oft schwierig. Fragen nach saurem oder bitterem Geschmack (Beigeschmack) werden meist schneller und bestimmter beantwortet als nach süßem und salzigem. Ob sich einer herben Empfindung süß, einer sauren salzig beigelegt, ist besonders schwer zu entscheiden.

Jedenfalls findet man auch bei den anorganischen Körpern alle wichtigen Qualitäten des Geschmacks (und des Gefühls). Doch verfügen die organischen Substanzen über eine größere Mannigfaltigkeit der Nuancen. Salze und Laugen können je nach der Konzentration und der affizierten Stelle der Zunge völlig verschiedene Geschmacksempfindungen auslösen. Kaliumchlorid schmeckt z. B. in 0,1- und 0,2proz. Lösung überall deutlich laugig, vielleicht an der Zungenspitze auch einen Augenblick süß; eine 0,3proz. Lösung erzeugt neben dem laugigen auf der Spitze einen deutlich salzigen Geschmack, der bei 0,4 % Gehalt noch mehr hervortritt. Bei 0,5 % empfindet man ihn auf allen Teilen der Zunge. Natriumjodidlösung schmeckt bei 0,1 % Gehalt vorn auf der Zunge laugig und etwas bitter, hinten intensiv bitter, bei 0,2 % Gehalt stärker laugig, sonst wie vorher, bei 0,3 % vorn vielleicht schwach salzig mit bitterem Nachgeschmack, bei 0,4 % vielleicht salzig, bei 0,5 % deutlich salzig und etwas bitter; bei 0,6 % ist der Salzgeschmack fraglich geworden, weil der bittere Nebengeschmack sehr stark ist; bei 0,7 % Gehalt schmeckt man erst deutlich salzig, dann stark und übertönend bitter.

Alle löslichen Beryll- und Bleisalze schmecken süß, alle löslichen Magnesiumsalze bitter; also ist nur das Metall für den Geschmack verantwortlich. Schwefelsäure ist z. B. sowohl in dem bitteren Magnesiumsulfat wie in dem süßen Aluminiumsulfat enthalten. In den verschiedenen Gruppen¹⁾ des periodischen Systems besitzen die Verbindungen der Elemente im allgemeinen den Geschmack der gleichwertigen Ionen. In der ersten Gruppe sind alle Kationen bitter; nur das Cupri-Ion ist süß und bitter. In der zweiten Gruppe sind die Ionen der Elemente der geraden Reihen süß, die der ungeraden Reihen bitter. In den anderen Gruppen tritt der süße Geschmack besonders hervor. Doch fehlen auch nicht einzelne bittere oder süß-bittere Ionen.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß auch organische Carbon- und Sulfonsäuren, besonders wenn sie keinen Eigengeschmack haben, mit Schwermetallen (Blei, Silber, Cadmium, Eisen) süß schmeckende Salze bilden, in denen das Metall für den Geschmack ausschlaggebend ist²⁾. Es ist klar, daß auch der Trimethylaminalaun seinen süßen Geschmack der anorganischen Komponente verdankt.

Der saure Geschmack findet sich nur bei Säuren und sauren Salzen. Er ist durch den die saure Natur bedingenden Wasserstoff gekennzeichnet und schwindet deshalb, sobald der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt wird. An der unteren Grenze der Wahrnehmbarkeit wird saurer Geschmack als „herb“ wahrgenommen.

Relativ oft kommt der metallische³⁾ und salzige Geschmack bei anorganischen Verbindungen vor. Ersterer ist nur Salzen weniger Elemente der verschiedensten Gruppen des Mendelejffschen Systems eigen. Nur in den ersten zwei Gruppen wird Periodizität des metallischen Geschmacks in bezug auf das Atomgewicht deutlich wahrgenommen. Die Empfindung wird vom dissoziierten Metallion erzeugt und nicht etwa vom nichtdissoziierten Molekül oder von komplexen Ionen.

Den salzigen Geschmack beobachtet man ausschließlich bei den Salzen⁴⁾. Es gibt keine Säure oder Base, die zugleich salzig schmeckt. Er wird überwiegend vom basischen Bestandteil des Salzes bedingt. Am ausgeprägtesten zeigen ihn die Salze der sauerstofffreien Säuren, am wenigsten die Salze der sauerstoffhaltigen Säuren mit zweiwertigen Basen. Nach A. Herlitzka hängt der spezifische Geschmack eines Salzes vom Wettstreit zwischen dem Geschmack seines Kations und seines Anions ab. Überwiegt letzterer, so entsteht salziger Geschmack. Im anderen Falle erscheint das Salz entweder bitter oder süß. Unter Umständen können beide Qualitäten zugleich wahrgenommen werden. Wer öfters verschiedene Salze geschmeckt hat, der wird wissen, daß der Begriff „salzig“ ein äußerst

¹⁾ A. Herlitzka, Arch. d. Fisiol. 5, 217.

²⁾ Siehe S. 298 u. 384.

³⁾ S. 23.

⁴⁾ W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol. 1904, 483. Unter organischen Verbindungen findet sich Salzgeschmack auch bei Nichtsalzen!

vager ist, alle nur möglichen Abstufungen umfaßt, und daß als „salzig“ bezeichnete Körper nur selten den reinen Kochsalzgeschmack haben. Einheitlicher erscheint der saure und bittere Geschmack.

Bei den Salzen der Alkalien mit den Haloidsäuren verändert sich die Geschmacksqualität in dem Sinne, daß mit Erhöhung des Atomgewichts der Säure die bittere Qualität zunimmt und die salzige in demselben Maße abnimmt, wie jene wächst.

Geschmacklose Basen und ebensolche Säuren geben geschmacklose Salze, schmeckende Basen und geschmacklose Säuren schmeckende Salze, desgleichen schmeckende Säuren und geschmacklose Basen, vorausgesetzt, daß die Salze löslich sind. Anorganische Säuren mit Eigengeschmack sind selten (Wolframsäure, Übermangansäure). Äußerst selten ist die Kombination von süß und salzig (Natriumhypophosphat). Säuren und Basen mit Eigengeschmack geben Salze, deren Geschmack sich aus dem der Komponenten additiv zusammensetzt.

Die Geschmacksintensität der Alkalimetallsalze (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidiumchlorid, -bromid und -jodid), die ähnlichen Geschmack bei verschiedenem Molekulargewicht haben, wurde von Ch. Richet und E. Gley¹⁾ gemessen. Die gefundenen Schwellenwerte, auf 1 Atom Metall umgerechnet, sind für Lithium 0,0078, Natrium 0,056, Kalium 0,0072, Rubidium 0,059. Unter Berücksichtigung der Schwierigkeit der Versuche und der Schwankungen der Empfindlichkeit sind die Zahlen lediglich gut übereinstimmend. Die Wirkung ist nicht dem absoluten, sondern dem molekularen Gewicht der Salze proportional. Also 124 g Rubidiumchlorid sind ebenso wirksam wie 36 g Lithiumchlorid. Mischungen der Alkalisalzlösungen addieren sich in ihrer Wirkung auf die Geschmacksnerven, gleichgültig, ob man die Mischung der 4 Metallchloride oder die der Haloide desselben Metalls anwendet. Die Voraussetzung der Richtigkeit dieser Versuche, nämlich ein qualitativ gleicher Geschmack der Salze, ist aber in Wirklichkeit nicht vorhanden. Der Geschmack ist nur ähnlich.

Von Kupfersulfat, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Natriumchlorid, Ammonchlorid und Zinksulfat genügen 0,001 g, 0,004 g, 0,10 g, 0,12 g, 0,020 g, 0,045 g, gelöst im Liter, zur Hervorbringung des Geschmacks. Eine Abhängigkeit des letzteren von der Giftigkeit existiert also nicht²⁾.

An anorganischen Verbindungen wurden von R. Höber und Fr. Kiesow³⁾ ausgedehnte Versuche angestellt, um die Abhängigkeit des Geschmacks von der elektrolytischen Dissoziation zu beweisen. Die Forscher haben die Methodik der Untersuchung sorgfältig ausgestaltet und mit Versuchspersonen gearbeitet, welche sich die nötige Übung im Erkennen und Beurteilen von Geschmacksempfindungen erworben hatten, so daß psychische Faktoren nach Möglichkeit ausge-

¹⁾ Compt. rend. Soc. de biol. 1885, 742.

²⁾ Ch. Richet und E. Gley, Compt. rend. Soc. d. Biolog. 1885, 237; confer S. 46.

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chemie 27, 601.

schaltet waren. Für jede Geschmacksempfindung wurde der Schwellenwert erst angenähert, dann genau ermittelt. Zur Ermittlung des Verhältnisses der Ionen zu den elektrolytisch neutralen Molekülen wurde die elektrolytische Leitfähigkeit bestimmt, ein Verfahren, das sich durch Bequemlichkeit auszeichnet.

Geschmack der Salze¹⁾: Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid und Natriumjodid beginnen alle ungefähr bei der gleichen molekularen Konzentration salzig zu schmecken. Da sie aber alle ungefähr gleich stark dissoziiert sind, so läßt sich nicht eruieren, ob die neutralen Moleküle oder die Ionen den Salzgeschmack verursachen. Wenn man aber salzig schmeckende Substanzen untersucht, die im Grenzfall äußerster Verdünnung in ein zweiwertiges und zwei einwertige Ionen dissoziiert sind, wie Kalium- und Natriumsulfat oder Magnesiumchlorid, so ergibt sich, daß die Anionen die salzige Geschmacksempfindung auslösen. Magnesium- und Baryumionen verursachen eine bittere, Kalium- und Natriumionen keine deutliche Empfindung. Der Schwellenwert liegt bei einer Konzentration von ungefähr 0,020—0,025 g Ion auf 1 l. Auch der Salzgeschmack von Ammoniumchlorid, -bromid und -sulfat steht in einem bestimmten Verhältnis zur Konzentration der Anionen. Die Schwelle liegt aber viel tiefer als bei den oben genannten Salzen, nämlich bei einer Konzentration von ca. 0,009 g Ion auf 1 l. Der Süßgeschmack von Beryllsulfat und -chlorid hängt, wie a priori anzunehmen war, von den Be-Ionen ab. Man findet zwei Werte, 0,00025—0,00045 bzw. 0,0007 g Ion auf 1 l, da der Geschmack erst an der Zungenspitze, in stärkerer Lösung an den hinteren Zungenrändern auftritt. Da beide Salze auch sauer schmecken, setzt sich somit ihr Geschmack aus dem der Ionen additiv zusammen, möglicherweise aber auch aus dem der elektrisch neutralen Moleküle.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß L. Kahlenberg²⁾ zu anderen Resultaten kommt: Sehr schwach und eigentümlich bitter ist der Geschmack der Na-Ionen, deutlicher, und zwar bitter, der der K-Ionen, sehr schwach der der Li- und stark bitter der der Mg-Ionen. Bitter, aber von dem der Mg-Ionen verschieden, ist der Geschmack der Ca-Ionen, gleichfalls bitter der der Am-Ionen. Der metallische Geschmack vom Silber ist noch in $\frac{1}{5000}$ n-Lösung, der vom Quecksilber noch in $\frac{1}{2000}$ n-Lösung deutlich erkennbar. Je größer die Wandergeschwindigkeit, um so leichter werden die Ionen im allgemeinen durch ihren Geschmack erkannt. Es sind noch ausgedehnte Untersuchungen nötig, um auf diesem Gebiet Klarheit und Übereinstimmung zu schaffen.

Geschmack der Laugen: Laugen sind bei einigermaßen starker Verdünnung so gut wie vollständig dissoziiert. Man kann deshalb auf die Bestimmung der Leitfähigkeit verzichten und berechnet den Gehalt der Hydroxylionen aus dem Titer. Laugen schmecken

¹⁾ Siehe auch oben.

²⁾ Bull. of the Univ. of Wisconsin 2, No. 25.

bei annähernd der gleichen Konzentration an OH-Ionen süß. Letztere verursachen den süßen Geschmack von Kalium-, Natrium-, Baryum- und Calciumhydroxyd, von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]_6 (\text{OH})_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] (\text{OH})_2$ und $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2] (\text{OH})_2$. Besonders beweisend ist die Platinverbindung. Denn von ihren 4 Hydroxylen sind nur 2 abdissoziiert. Die anderen zwei sind direkt mit dem Platin verbunden. Der Titer stimmt aber mit dem der anderen Alkalien vollständig überein. Also sind nur die beiden dissoziierten Hydroxylgruppen die Träger des Geschmacks. Dieser tritt mit großer Deutlichkeit an den hinteren Zungenrändern auf. Bei etwas überschwelligen Lösungen dauert die Süßempfindung lange nach. Auch der Süßgeschmack an der Zungenspitze, desgleichen die brennende Tastempfindung ist von dem Gehalt der Lösung an Hydroxylionen abhängig:

KOH, an der Zungenspitze süß bei 0,00045—0,00075 mol. Konzentration der Ionen.

KOH, an den Rändern süß bei 0,009—0,0125 mol. Konzentration der Ionen.

KOH, an der Spitze brennend bei 0,006—0,009 mol. Konzentration der Ionen.

Die entsprechenden Werte für NaOH sind 0,0006, 0,008—0,012 und 0,004—0,008. Die Laugen unterscheiden sich nicht nur durch den Süß-, sondern auch durch den Nebengeschmack.

Geschmack der Säuren: Nach Th. W. Richards¹⁾ und L. Kahlenberg²⁾ ist der saure Geschmack der Konzentration der Wasserstoffionen nicht völlig proportional. Man kann sie noch in $1/500$ n-Lösung durch den Geschmack nachweisen. Unterhalb von $1/200$ n-Gehalt verursachen sie nur eine adstringierende Empfindung. Chlorionen haben salzigen Geschmack und werden noch in $1/50$ n-Lösung wahrgenommen. Ähnlich, aber nicht so deutlich, ist der Geschmack der Bromionen. Die Konzentration, bei der sie eben noch wahrgenommen werden, ist etwas höher als der Grenzwert der Chlorionen. Jod-Ionen schmecken salzig, aber noch schwächer als die vom Brom und Chlor. Die geringste Konzentration, bei der sie noch erkannt werden, ist $1/6$ n. NO_3 -Ionen haben einen sehr schwachen, SO_4 -Ionen einen noch weit schwächeren Geschmack.

Wenn man den Geschmack der sauren Salze zweibasischer organischer Säuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Äpfel-, Wein-, Fumar-, Malein- und Citronensäure) mit dem verdünnter Mineralsäuren vergleicht, so findet man, daß noch solche Lösungen sauer schmecken, die auf Grund anderer Beobachtungen das Wasserstoffion in erheblich geringerer Konzentration enthalten, als der an starken Mineralsäuren ermittelten unteren Grenze der Wahrnehmbarkeit entspricht. Essigsäure erscheint in $1/333$ n-Lösung so stark sauer wie $1/1000$ n-Salzsäure, während nach der Leitfähigkeit

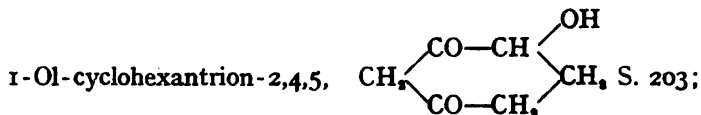
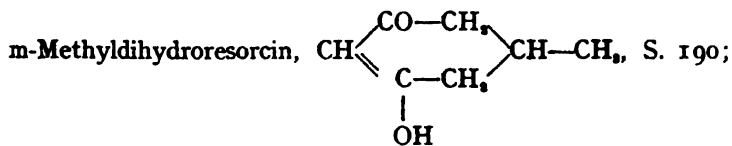
¹⁾ Am. 20, 121.

²⁾ Bull. of the Univers. of Wisconsin, 1898, No. 25.

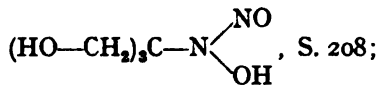
die Dissoziation einer derartigen Essigsäure $\frac{1}{14}$ von der der Salzsäure ist¹⁾. Diese Tatsache läßt sich mit der Dissociationstheorie in Einklang bringen, wenn man die Hypothese macht, daß die Erzeugung des sauren Geschmacks von einem Verbrauch von Wasserstoffionen begleitet ist und daß die verbrauchten Ionen auf Kosten der undissoziierten Säure durch neue ersetzt werden. Ob die elektrolytische Dissoziationstheorie wirklich ausreicht, den Geschmack der Säuren zu erklären, erscheint jedoch noch zweifelhaft¹⁾. Jedenfalls harrt das Problem noch der endgültigen Lösung. Die große Mehrzahl der Geschmacksstoffe kann überhaupt derartigen geschmacks-analytischen Untersuchungen nicht unterworfen werden, weil sie aus Nichtleitern besteht.

2. Beteiligung der Elemente am Bau organischer Geschmacksstoffe.

Von den vier Kardinalgeschmacksarten findet man die salzige bei organischen Verbindungen am seltensten. Die wenigen Körper, welche diesen Geschmack aufweisen — es sind zumeist Salze — sind bereits S. 28 angeführt worden. Der saure Geschmack ist allen löslichen Carbon- und Sulfonsäuren eigentümlich. Diese werden fast nie gekostet, weil man ihren sauren Geschmack als selbstverständlich voraussetzt. Es wäre Platzverschwendung, alle Säuren mit saurem Geschmack aufzuzählen. Soweit sie einen von der Carboxyl- bzw. von der Sulfogruppe unabhängigen Eigengeschmack haben, werden sie in den Kapiteln III, VI, VII und IX des speziellen Teils betrachtet werden. Zu bemerken ist, daß saurer Geschmack auch ohne Anwesenheit der genannten Gruppen bestehen kann. In solchen Fällen erhält ein Hydroxyl oder ein am Kohlenstoff haftendes Wasserstoffatom durch die Nachbarschaft negativer Gruppen einen sauren Charakter. Sauer schmecken aus diesem Grunde z. B.:

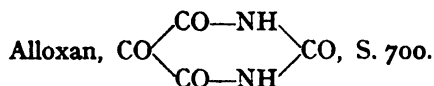
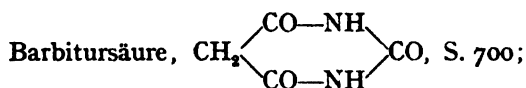
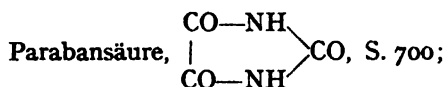
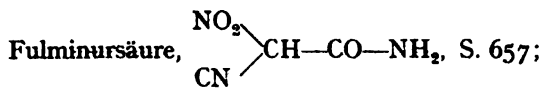


Tert. Isobutylglyceryl- β -nitrosohydroxylamin,



Nitrodioxychinolin, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{N}$, S. 509;

¹⁾ L. Kahlenberg, The Journ. of Physical Chem. 4, 33; A. A. Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. 36, 613, 614. Conf. S. 45.



Somit bleiben im Gebiete der organischen Geschmacksstoffe nur die Qualitäten süß und bitter als beachtenswert übrig.

Es gibt mehrere süß schmeckende Kohlenwasserstoffe (S. 752): Propylen, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, n-Octylbenzol, Di-2-p-tolylbuten. Die einzige Kohlenstoffstickstoffverbindung mit Geschmack ist das Cyan CN—CN . Die übrigen Geschmacksstoffe enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff oder Stickstoff. Letzterer ist in vielen Süß- und Bitterstoffen ein Wesensbestandteil und zur Hervorbringung des Geschmacks notwendig.

a) Beteiligung des Stickstoffs am Bau von Geschmacksstoffen.

Die Ab- bzw. Anwesenheit des Stickstoffs teilt die Geschmacksstoffe in zwei große Gruppen. In beiden finden sich wichtigste Vertreter des süßen Geschmacks. So gehören zu den stickstofffreien Verbindungen die altbekannten natürlichen Zuckerarten, darunter deren wertvollster Repräsentant, der Rohrzucker.

Zu den stickstoffhaltigen Süßstoffen zählen die modernen synthetischen Verbindungen, deren charakteristischer Typ das Saccharin ist. Letzteres ist 500 mal süßer als Rohrzucker, während der stärkste stickstofffreie Süßstoff, das Eupatorin (S. 258), nur 150 mal die Süßkraft des Zuckers übertrifft.

Zu den stickstofffreien Geschmacksstoffen gehören:

1. Die Alkohole, in denen die Zahl der Hydroxylgruppen von Bedeutung ist, und ihre Derivate, Äther, Acetale, Ester, von denen namentlich viele Acetylverbindungen bekannt sind, Lactone und die meisten Glykoside.
2. Phenole, wieder nach der Zahl der Hydroxyle mehr oder weniger wertvoll.
3. Carbonsäuren, aliphatische und aromatische, welche als Natriumsalze geschmeckt werden müssen, darunter Oxysäuren, Oxacetsäuren, Ketocarbonsäuren.
4. Sulfonsäuren, Phosphorsäuren, Arsinsäuren usw.
5. Phosphonium-, Arsonium-, Stibinium-, Sulfinium- und Oxoniumverbindungen.

6. Mercaptane, Thioäther und zahlreiche andere Schwefelverbindungen.
7. Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe.

Zu den stickstoffhaltigen Geschmacksstoffen gehören:

1. Verbindungen der Zuckerarten mit Basen.
2. Oxime, Nitrolsäuren, Amidoxime, Oximacetsäuren.
3. Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.
4. Nitroverbindungen, nach der Zahl der NO_2 -Gruppen einteilbar.
5. Amine, darunter die Alkaloide.
6. Ammoniumverbindungen, Betaine.
7. Aminocarbon- und -sulfonsäuren und ihre Derivate, Amide, Urethane, Harnstoffe, Peptide, Sulfamide, Sulfoharnstoffe.
8. Nitrile.

Es ist untunlich, alle Süßstoffe einzeln aufzuzählen, an deren Bau der Stickstoff nicht mitgewirkt hat bzw. beteiligt ist. In einzelnen Körperklassen sind die Süßstoffe so zahlreich, daß man gut tut, sie im speziellen Teil nachzuschlagen.

Zu den stickstofffreien Süßstoffen gehören:

1. Alkohole und Derivate. Enthalten diese nur ein Hydroxyl, so sind sie selten und dann nur schwach süßlich. Bei Anwesenheit von 2 Hydroxylen sind sie häufig, von 3 und mehr Hydroxylen überwiegend süß. Süß schmecken die meisten Zuckerarten, ob Aldosen oder Ketosen, ob Mono-, Di- oder Trisaccharide, und viele ihrer Verwandten, z. B. die Polyoxycarbonsäuren. Von Glykosiden schmecken die des Methyl- und Äthylalkohols süß, ferner Glykol- und Glyceringlykosid, Mentholglykosid, Glycyphyllin, Phloridzin, Quercitrin, Euxanthinsäure, Populin, Glycyrrhizinsäure, Eupatorin, Atraktylin, Hederin, Helleborin, Jalapinsäure, Saponin, Rhinanthin, Vincetoxin, Convallamarin, Dulcamarin, Atraktylsäure, β -Glykosidoglykolsäureamid, Aminomethylglykosid, Aloin. Ein Teil dieser Substanzen hat mehr oder weniger starken bitteren Bei- oder Nachgeschmack.

2. Phenole. Phenole mit einem Hydroxyl sind selten, mit 2, 3 oder mehr Hydroxylen häufig süß: Phenol, Anol, Guajacol, Pyrogallolcarbonat, Resorcinmonomethyläther, Hydrochinonmonomethyläther, Resorcin, Orcin, β -Isoorcin, Divarin, Betaorcin, Phloroglucinmonomethyläther, Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Dioxydiphenylsulfon, Phloroglucin, Monomethylphloroglucin, Hesperitin, Bihydrochinon, Phloretin, Brasilin, Luteolin, Maclurin, Morin, Hämatoxylin, Phloretinsäurephloroglucid.

3. Carbonsäuren, ihre Salze und Anhydride. Wir sehen hier von den Metallsalzen ab, in denen das Metall für den Geschmack von ausschlaggebender Bedeutung ist. Isovaleriansaures Kalium, dibrommethyläthyllessigsäures Kalium, β -Dimethylacrylsäure; Brezweinsäureanhydrid, Pyrocinchonsäureanhydrid, Methyläthylmaleinsäureanhydrid; zimtsaures Natrium; o, m, p-kresoxyllessigsäures Natrium, guajacolacetsaures Natrium; o-Benzoylbenzoësäure, o, p-Benzophenondicarbonsäure, Acetophenon-o-carbonsäure, Nerolinphthaloylsäure, Di-

brom-p-oxybenzoylbenzoesäure, 3',4'-Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure, p-Anisol- und p-Phenetolphthaloylsäure sowie zahlreiche Ketocarbonsäuren (siehe S. 316 ff.), die neben süßem gleichzeitig bitteren Geschmack besitzen; Phenyläthersalicylsäure; Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure, Cholalsäure, Salicylsäure, 3,5-Dijodsalicylsäure, Suberylglykolsäure, 3-Aminosalicylsäure, 5-Sulfosalicylsäure, m-Oxybenzoesäure, o- und m-Kresotinsäure, β -Oxynaphthoesäure, β -Resorcylsäure, γ -Phenyl- α -oxycrotonsäure, Digallussäure, Chebulinsäure, Phenolphthalein, Fluorescin, Chinid.

4. Sulfonsäuren usw. Pseudocumolsulfonsaures Natrium, sulfocamphylsaurer Baryum, 1-methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfonsaures Baryum, p guajacol sulfonsaures Kalium, 2-naphthol-1-sulfonsaures Calcium, Äthylborsäure.

5. Äther, Acetale, Phenoläther. Diäthylendioxyaceton, s-Dichlormethyläther, s-Dibrommethyläther, Methyl-2-jodäthyläther, Tetra- und Pentachloräthyläther, Perchlorvinyläther, Hexindioxyd, Chlor- und Bromäthylenoxyd, α -Epichlorhydrin, Diglyceryl- und Dibenzylmethylal, Glykosedimethylacetal, Anethol, Esdragol, Anäthol.

6. Ester, Lactone. Äthylschwefelsaures Kalium, methylhexylcarbinolschwefelsaures Kalium, äthylselensaures Kalium; Dichlormethylacetat, 2-Brom- und 2-Jodäthylacetat, Mannitansemiacetat, 2,4-Dichlorphenolacetat, Resorcin- und Orcindiacetat, Äthyl- und Propylbutyrat, Guajacolisovalerianat, α , β -Dichlorpropionsäureäthylester, α -Bromisovalerianylborneol, Angelicasäureäthylester, Äthoxyacetsäureäthylester, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Diglykolsäurediäthylester, Äthylxanthogensäuremethylester, Xanthogensäureäthylester, Isobutylxanthogensäureäthylester, Trithiokohlensäurediäthylester, d-Weinsäuredimethylester, Populin, Salicylsäurementholester; α -Oxy-n-buttersäureanhydrid, Weinsäuremonoäthylester.

7. Kohlenwasserstoffe. Propylen, Isoamylen $C_{12}H_{24}$, n-Octylbenzol, Di-2-p-tolylbuten.

8. Schwefelverbindungen. Di- und Tetrachloräthyldisulfid, Kohlenoxysulfid.

9. Halogenverbindungen. Die äußerst zahlreichen Süßstoffe dieser Körperklasse siehe S. 127ff.

10. Vermischtes. Önanthol, Isobutyrylformaldehyd, Zimtaldehyd, $C_{10}H_{18}O$, Isochinontetrahydrür, Leukonsäure, Camphenchromylchlorid, Argyrenetin, Olivil, Panaquilon, Rebaudin, Thamnolsäure, Orthosiliciumameisensäurepropylester.

Weit mannigfaltiger sind die stickstoffhaltigen Süßstoffe. Sie sind in jeder organischen Körperklasse vertreten. Zu ihnen gehören die drei Kunstprodukte Saccharin, Dulcin, Glucin, die sich durch größte Intensität auszeichnen. Der Stickstoff der — zumeist synthetisch erhaltenen — Verbindungen kann in jeder Form, in Nitrogruppen, in Oximen, in Salpetersäureestern, in primären, sekundären und tertiären Aminen, in Ammoniumbasen, Nitrilen, in Amiden und Imiden, in Azo- und Azoimidsubstanzen

aufzutreten. Doch sind manche dieser Klassen sehr arm an Süßstoffen, während andere überwiegend aus ihnen bestehen.

Zu den stickstoffhaltigen Süßstoffen gehören:

1. Nitroverbindungen. Prim. Nitropentan, n-Nitrohexan, 1,1-Dinitroäthan, 1,1-Dinitropropan; Äthylnitrolsäure, Propylnitrolsäure- ω -Nitrostyrol, Nitropyruvinaireid, α -Bromphenylisonitroacetonitril, o-Bromphenylnitroacetamid, o-Nitrophenylnitroäthanol-natrium, Nitromethylisoxazon, Äthylnitromethylisoxazon, Nitrobenzol, Nitrothiophen, o- und p-Chlornitrobenzol, 2-Jod-4-nitrotoluol, p-Nitrostyrol, m-Nitranilin, 2-Chlor- und 2-Brom-5-nitranilin, 4-Nitro-2-toluidin, 4-Nitro-2-aminophenol, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, 4- und 6-Nitro-2-aminobenzoëssäure, 1-Nitro-2-naphthylamin, 2-Nitrophenylhydrazin, o- und p-Nitrophenol, 6-Nitro-2-kresol, 3-Nitro-4-kresol, 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, 5-Nitrosalicylaldehyd, 2-Diazo-4-nitrophenol, Nitro-m-oxybenzonitril, 2-Nitroresorcin, Nitrohydrochinon, o-, m- und p-Nitranisol, p-Nitrophenetol, p-Nitrophenolmethoxymethyläther, 6-Äthoxy-5-nitrochinolin, o-Nitrobenzoëssäure, 2-Nitro-3-oxybenzoëssäure, 2-Nitro-m-cumarsäure, o-Nitrodiazobenzolsäure, m-Nitrobenzoylbenzoëssäure, m-Nitro-p-toluylo-benzoëssäure, m-Nitrobenzophenon-o, p'-dicarbonsäure.

2. Oxime. Dioxyacetonoxim, Weinsäuredialdehyddioxim, Glykoseoxim, saures Knallzink, Knallquecksilber, β - Δ ^{4,6}-Dihydrobenzaldoxim, o- und α -p-Nitrobenzaldoxim, p-Oxybenzaldoxim, anti-Anisaldoxim, Piperonaloxim, Isonitrosoacetophenon, Acetophenonoxim, Propionphenonoxim, Piperonylamidoxim, salicylaldoximacetsaures Natrium.

3. Oximacetsäuren. Benzaldoximessigsäure, Isobenzaldoximessigsäure, o-Nitrobenzaldoximessigsäure, p-Tolylaldoximessigsäure, o- und p-Anisaldoximessigsäure, Piperonalaldoximessigsäure, Acetophenonoximessigsäure, Acetothienonoximessigsäure, p-Methoxyacetophenonoximessigsäure, Benzophenonoximessigsäure, Benzalacetophenonoximessigsäure.

4. Salpetersäureester. Äthylnitrat, Aldehydsalpeteräther, n- und Isobutylnitrat, Isoamylnitrat, 2-Chlor- und 2-Bromäthylnitrat, 3-Bromallylnitrat, Dichlor- und s-Dichlorisopropylnitrat, Glykolmononitrat, Äthylacetatnitrat, Salpeterglykolsäureäthylester, Salpetermilchsäuremethylester, Äthylenglykoldinitrat, Propylenglykoldinitrat, Chlordinitrohydrin, Glycerintrinitrat.

5. Andere Ester. Äthylnitrit, Diacetylmeso-weinsäurenitril, Propionylmilchsäurenitril, Oxaminsäureperchloräthylester, Iminosuccinaminsäureäthylester, β -Benzylaminocrotonsäureäthylester, 4-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester, 2-Chlor-(Brom-, Jod-)-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester.

6. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Arabinamin, Xylamin, Dulcitolamin, d-Glykamin, d-Glykosamin, Aminocampher (?), Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat, Aminosulfonal-chlorhydrat, 1-Erythroseimid, tert. Isobutylglykol- β -hydroxylamin, 2-Methyl-2-hydroxyl-

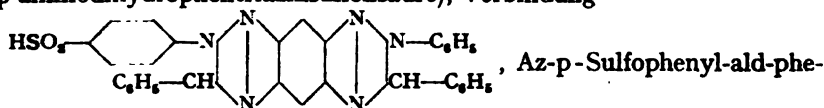
aminopropandiol-1,3, Hexamethylentetramin, Hydrobenzamid, Cyananilin-chlorhydrat, 3,5-Dioxyppyridin, 6-Äthoxy-5-nitrochinolin, Trioxychinolin, α , μ -Dioxyselenazol, Osotriazol.

7. Ammoniumbasen, Betaine, Tetramethylammonjodid-Jodoform, Atropinmethylbromid, Äthoxylstrychninsalze; Betain, α -Homobetain, Stachydrin, Picolinsäureäthylbetain, Taurobetain, Chloride von $C_{13}H_{28}O_3N_2$ und $C_{13}H_{28}O_5N_2$.

8. Aminocarbonsäuren. Glykokoll, Methyl- und Allylglycin, dl-, d- und l-Alanin, α -Methylaminopropionsäure, l, α -Amino- β -chlorpropionsäure, α -Amino- β -äthoxylpropionsäure, α -Amino-n-buttersäure, α -Aminoisobuttersäure, α -Amino-n-valeriansäure, dl-, d- und l-Valin, α -Aminomethyläthylelessigsäure, α -Amin-n-capronsäure, dl- und d-Leucin, Alloisoleucin, α -Aminodiäthylelessigsäure, d-Asparagin, Methyl- α -amino-3-cyclopentancarbonsäure, Amino- α -cyclohexancarbonsäure- α , 1,2, 2-Methylcyclohexaminocarbonsäure, Amino- α -cycloheptancarbonsäure- α , dl- und l-Prolin, dl- und d-Phenylalanin, m-Chlor-, p-Nitro-, p-Amino- und 3,5-Dibrom-phenylalanin, Furylalanin, tyrosinsulfonsaures Baryum, Histidin, dl-Tryptophan, β -Amino- und β -Methylaminopropionsäure, β -Aminoisovaleriansäure, γ -Methylaminobuttersäure, ξ -Aminoheptylsäure, dl-Methylasparaginsäure, dl-, d- und l-Serin, α -Amino- β -oxybuttersäure, α -Amino- γ -oxyvaleriansäure, α -Amino- γ , δ -dioxyvaleriansäure, d-Glykosaminsäure, dl- γ -Oxyprolin, (a) γ -Oxyprolin, (a) und (b) N-Methyl- γ -oxyprolin, β -Amino- α -oxybuttersäure, β -Methylamino- α -oxyisobuttersäure, β -Dimethylamino- α -oxyisobuttersäure, β -Diäthylamino- α -oxyisobuttersäure, α - und β -2-Aminoglykoheptonsäure, Ekgonin, Carpamsäure, Anthranilsäure, m-Aminobenzoëssäure, m-Cyanocarboxaminobenzoëssäure, Phenyl- und β -Naphthylbenzglykocyamin, Alloxan-m-aminobenzoëssäuresulfit, o-Aminosalicylsäure, 2-Isobutylglyoxalindicarbonsäure, Isocinchomeronsäure, 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure, m-Carboxyphenyl-phenyldihydrobenztriazin; Glycyl-d-tryptophan, l-Leucyl-d-valin, l-Leucyl-d-tryptophan, l-Leucyl-l-tryptophan, Dialanylalanin, m-Amino-p-toluyloxybenzoëssäure, p-Dimethyl-, p-Diäthyl-, p-Methyläthyl-, p-Äthylbenzyl- und p-Diisoamylamino-benzoylbenzoëssäure, 2'-Methyl-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoëssäure, Diphenylpiperazinphthaloylsäure, Kairolinphthaloylsäure, Allokaffursäure.

9. Aminosulfonsäuren. p-Äthoxyphenylaminomethylsulfonsäure, Methyl-diphenylaminsulfonsäure, Benzidinsulfonmonosulfonsäure, tyrosinsulfonsaures Baryum, Alloxan-m-aminobenzoëssäuresulfit, 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure, naphthionsaures Natrium; Az-o-, m- und p-Sulfo-phenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophen-triazin, Az-p-Sulfo-phenyl-ald-phenyl-p-amino-m-sulfo-dihydrophen-triazin, Az-Phenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophen-triazin-disulfonsäure, Az-p-Sulfo-phenyl-ald-o-sulfo-phenyl-p-amino-m-sulfo-dihydrophen-triazin, Az-Phenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophen-triazin-trisulfonsäure, Az-Phenyl-ald-phenyl-p-joddihydrophen-triazin-di- und -trisulfonsäure, Az-p-Sulfo-phenyl-ald-phenyl-p-amino-m-oxydihydrophen-triazin, Az-p-Sulfo-phenyl-ald-m-

nitrophenyl-p-aminodihydrophentriazin, Az-Phenyl-ald-p-oxyphenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfonsäure, Az-m-Phenylen-bis (ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfonsäure), Verbindung



nyldihydro-β-naphthotriazin, Az-p-Sulfophenyl-ald-m-aminophenyl-5-oxy-7-sulfodihydronaphthotriazin.

10. Amide, Imide. Methylformamid, Glykolsäureamid und -hydrazid, n-Butyramid, Iminosuccinaminsäureäthylester, Perchlorcyanpropionamid, Chlorcarbäthamid, Pentachloroxamäthan, l-Erythrosediacetamid, Methyltetrosediacetamid, d-Arabinosediacetamid, Lyxosediacetamid, β-Glykosidoglykolsäureamid, Formylmethylphenetidid, Brenzschleimsäureamid, Dibrommalonamid, Semimalonamid-hydrazid, Acetessigester-semimalonamidhydrazon, N-Dimethyloltartramid, m-Oxyphenyloxaminsäure, m-Toluylendioxamsäure, 2-Urethano-4-tolyloxamsäure, 4-Urethano-2-tolyloxamsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, α-Pyrrolcarbonamid, d-Asparagin, Methylasparagin, β-Oxy-α-pyrrolidon, δ-Oxy-α-piperidon; o-Phenylensuccinamid, Pyrocinchonsäureimid, Methyläthylmaleinimid.

11. Harnstoffe. α-Dimethyl- und Diäthylharnstoff, Alloxansäure, p-Tolylharnstoff, o- und m-Oxyphenylharnstoff, m-Cyanaminophenylharnstoff, p-Anisol- und -Phenetolharnstoff, Amino-p-anisol- und phenetolharnstoff, m-Uramido-p-kresoläthyläther, m-Oxyphenyl-p-phenetylharnstoff; Dicarboxäthylharnstoff, β-Carbamidoglycylglycinamid, phthalursäures Natrium; Hydantoin, Nitropyruvineid, μ-Methyl-β-oxythiazol-α-carbonsäureacetylureid, Allocaffursäure.

12. Sulfamide, Sulfinide. Dimethylsulfamid, Saccharin, p-Methyl-, p-Fluor-, p-Chlor-, p-Brom-, p-Amino-, p-Sulfamido-saccharin, „Äthylester des Saccharins“, „Verbindung aus Formaldehyd und Saccharin“ (siehe S. 716).

13. Nitrile. n-Capronitril, β-Isopropylacrylsäurenitril, Diacetylmesoweinsäurenitril, α- und β-Oxy-n-buttersäurenitril, Propionylmilchsäurenitril, Perchlorcyanpropionamid, m- und p-Tolunitril, Furfurnitril, o-Cyanbenzolsulfochlorid, m- und p-Cyanphenol, Nitro-m-cyanphenol, Anisonitril, Piperonylsäurenitril, m-Aminobenzonitril, m-Amino-p-tolunitril, 1-Cyan-3-amino-4-benzylalkohol, m-Cyanaminophenylharnstoff.

14. Azo- und Azimidverbindungen. Dimethyltriazen, benzyldioxytetrazotsäures Kalium, 4-Nitro-2-diazophenol, 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure, Osotriazol, o-, m- und p-Oxyphenylazimid, m- und p-Aminodiazobenzolimid.

15. Vermischtes. Äthylrhodanid, Glycyrrhizinbitter, C₉H₁₆O₅N₄ + 2 H₂O, Isonitrosoacetomethyläther, Substanz aus m-Nitrobenzolsulfonamid und Cyankalium.

In dieser Übersicht sind die Verbindungen, welche bitteren Nebengeschmack haben, mit aufgeführt worden. Man sieht, daß ganze ausgedehnte Gruppen sich durch Süßgeschmack auszeichnen: Amino-carbonsäuren, Oximacetsäuren, Salpetersäureester. Andere wieder sind weniger durch die Zahl als durch die Wichtigkeit ihrer Vertreter hervorragend, so die Aminosulfonsäuren, Harnstoffe, Sulfinide, und können durch weiteren Ausbau einen wertvollen Zuwachs erfahren, weil die Theorie zahllose Analoga der bestehenden Süßstoffe vorausieht. Das gilt namentlich vom Phentriazingebiet. Es ist zweifellos, daß die Forscher, welche das Wesen der Geschmacksstoffe zu ergründen bemüht sind, die Untersuchung und Synthese der stickstoffhaltigen Süßstoffe als ein besonders dankbares Gebiet betrachten müssen.

b) Beteiligung des Schwefels am Bau von Geschmacksstoffen.

Der Schwefel kommt in zahlreichen Geschmacksstoffen vor und ist vielfach der Träger ihres Geschmacks. Nur wenn er, wie z. B. im Thiophen, ein Ringbestandteil ist, treten seine spezifischen Eigenschaften zurück. Daher kommt es, daß sich Thiophen und Benzol nicht bloß chemisch, sondern auch physiologisch, soweit unser Gebiet in Betracht kommt, ähnlich verhalten. Es enthalten ferner Geschmacksstoffe folgende schwefelhaltige Gruppen: Mercaptane und Thiophenole; Thioäther und Mercaptale (Thioglykoside), Disulfide; Sulfiniumbasen und Thetine; Alkylschwefelsäuren, Sulfinsäureester und Xanthogensäureester; Thioamide, Thioharnstoffe und Thiobiurete; Sulfonsäuren (Aminosulfonsäuren, Phentriazinsulfonsäuren, Azo- und Azimidiosulfonsäuren), Sulfochloride, Sulfamide, Sulfinide; Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen; Thiobiazolone, Thiourazile. Nur einige dieser Gruppen enthalten eine größere Anzahl von Mitgliedern, so die Sulfonsäuren und die Sulfinide. Im allgemeinen zeichnen sich Schwefelverbindungen durch bitteren, zum Teil äußerst intensiven Geschmack aus. So schmecken, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen, bitter: alle Mercaptane, Thiophenole, Thioäther, Mercaptale, Disulfide, Thioamide, Thiobiurete, Sulfoharnstoffe, Nitrobenzol- und Nitronaphthalinsulfonsäuren, Sulfinsäureester, Sulfamide, Sulfiniumbasen und Thetine, ferner P-, As- und Sb-Verbindungen und viele Sulfinide. Süß schmecken folgende Gruppen: Thiazol-carbonsäureester (S. 460), Xanthogensäureester (S. 436), die Saccharingruppe (S. 708), viele Phentriazinsulfonsäuren (S. 646). Zu den schwefelhaltigen Süßstoffen gehört also auch das Saccharin, der intensivste aller bekannten, und das Glucin. Die Saccharingruppe ist u. a. dadurch interessant, daß man in ihr den Einfluß der Halogene und anderer Gruppen auf den Geschmack studieren kann, die Phentriazingruppe, weil sie zu weiterem Ausbau vorzüglich geeignet erscheint. Von obigen Familien abgesehen, schmecken noch folgende Schwefelverbindungen süß:

Nitrothiophen, acetothienonoximacetsaures Natrium, μ -Methyl- β -oxythiazolcarbonsäureacetylureid;

Dichloräthyldisulfid, Tetrachloräthylisulfid;

Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat, Aminosulfonal-chlorhydrat;

Äthylrhodanid;

Dimethylsulfamid, o-Cyanbenzolsulfochlorid, Dioxydiphenylsulfon, Kohlenoxysulfid, Atraktylsäure; Taurobetain;

Äthylschwefelsaures Kalium, methylhexylcarbinolschwefelsaures Baryum, isoamylschwefelsaures Blei;

Dihydroindigobisulfid, Alloxan-m-aminobenzoësäuresulfid, p-Phenetidylmethylsulfonsaures Natrium;

Camphylsulfonsaures Blei und Baryum, methyl- und chlormethylsulfonsaures Silber und Blei, trichlormethylsulfonsaures Silber, tyrosinsulfonsaures Baryum, β , p-cymolsulfonsaures Baryum, pseudocumolsulfonsaures Natrium, p-guajacolsulfonsaures Kalium, Asaprol, p-aminoazobenzolsulfonsaures Natrium, Benzidinsulfonsäure, Taurocholsäure, naphthionsaures Natrium.

Häufig wird der Geschmack dieser Körper von bitterem, saurem, metallischem usw. Nebengeschmack begleitet. In den Schwermetallsalzen ist selbstverständlich das Metall für den Geschmack von wesentlichster Bedeutung (conf. S. 298 und S. 384).

Welchen Einfluß die Bindungsart des Schwefels auf den Geschmack hat, das wird noch des weiteren im Kapitel XVIII (S. 739) auseinandergesetzt werden.

c) Beteiligung der Halogene am Bau von Geschmacksstoffen.

Es gibt nur eine Gruppe, in der das Halogen die Grundlage des Geschmacks, und zwar des Süßstoffcharakters ist, das ist die der einfach zusammengesetzten aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe (I. Kapitel). Von diesen sind sehr viele Mitglieder bekannt, und ihre Zahl wäre noch größer, wenn man annehmen wollte, daß die Beobachter, welche von „süßlichem“ Geruch reden, tatsächlich eine Geschmacksempfindung gehabt haben, was zweifellos oft der Fall gewesen ist. Die Art des Halogens ist von untergeordneter Bedeutung. Denn Chloroform, Bromoform und Jodoform sowie Äthylenchlorid, Äthylenbromid und Äthylenchlorodid haben einen sehr ähnlichen süßlichen Geschmack. Freilich darf man nicht vergessen, daß feinere Nuancen sicher den Forschern entgangen sind, und daß selten jemand den Geschmack mehrerer Körper vergleichsweise geprüft hat. Will man mittels der Statistik Gesetzmäßigkeiten im Zusammenhang von Halogenehalt und Geschmack im aliphatischen Gebiet aufdecken, so findet man: Von 21 Substanzen mit einem Chloratom sind 17 süß, von 16 mit 2 Chloratomen 11, von 10 mit 3 Chloratomen nur noch die Hälfte süß. Das Verhältnis der süßen zu den bitteren Verbindungen wird also immer ungünstiger. Sobald der Chlorgehalt steigt — bei 4—7 Chloratomen — überwiegt die Zahl der süßen wieder beträchtlich die der bitteren Körper. So schmecken süß: 1,1,2,2-Tetrachloräthan, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan, Pentachloräthan, 1,2,2,2-Tetrachloräthyläther, 1,2,2,2,2'-Pentachloräthyläther, Perchlorvinyläther, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Oxaminsäure-

perchloräthylester, Tetrachloräthylidisulfid, Perchloraceton, Chlorcarbäthamid und Perchlorcyanpropionamid. Außerhalb dieser Betrachtung stehen die beiden bitteren Ester: Perchlorsebacinsäure-*n*-butyl- und -isoamylester, welche ihren bitteren Geschmack wohl einem Zersetzungsprodukt verdanken und einen ganz extravaganten Chlorgehalt bei fehlendem Wasserstoff haben. Chloralverbindungen schmecken — wenn überhaupt — meist bitter: Chloralhydrat, Chloralamid, Chloralformamid, Chloralimid, Chloralose; ihnen schließt sich Butylchloralhydrat an. Wesentlich anders liegt die Sache bei aromatischen Verbindungen. Hier ist das Chlor keine Wesensgrundlage des Geschmacks, sondern nur eine nuancierende Komponente. Von 50 aromatischen Chlorverbindungen sind nur 13 süß, darunter 12 mit nur einem Chloratom; die negative Phenylgruppe neigt im Gegensatz zum Alkyl an sich schon dazu, dem Molekül bitteren Geschmack zu verleihen. Dieser wird in den meisten hier vorliegenden Substanzen durch andere hinzutretende Komplexe noch verstärkt; das Chlor ändert dann an dem Geschmack nichts Wesentliches mehr.

Ein aromatischer Süßstoff wird manchmal durch ein Chloratom in seiner Qualität nicht beeinträchtigt. So schmecken die Chlorderivate von Nitrobenzol (*o*- und *p*-Verbindung), von *m*-Nitranilin und Hydrochinon süß, die der Benzol- und Toluolphthaloylsäure bitter-süß gleich den entsprechenden Ausgangsmaterialien. Meist tritt aber eine deutliche Abschwächung, eine Vernichtung des Geschmacks, ein Beischlag von bitter bzw. ein Umschlag in diese Qualität ein. Denn *o*- und *p*-Chlornitrobenzol schmecken nicht mehr so süß wie Nitrobenzol, Chlorhydrochinon weniger süß als Hydrochinon. Chlorresorcin, *m*-Chlornitrobenzol, Di- und Trichlorhydrochinon schmecken nicht mehr süß. Chlorsaccharin, *m*-Chlorphenylalanin, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol besitzen neben dem Süßgeschmack der Urprodukte bitteren Neben- oder Nachgeschmack. 4-Chlor-*m*-aminobenzoësäure, 4,6-Dichlor-2-nitrophenol und 2,6-Dichlor-2-nitrophenol schmecken bitter, während *m*-Aminobenzoësäure, *o*- und *p*-Nitrophenol süß sind.

Bromhaltige Geschmacksstoffe sind in viel geringerer Zahl als chlorhaltige bekannt. Von aliphatischen Verbindungen mit einem Bromatom ist ungefähr die Hälfte süß. Doch muß man hierbei berücksichtigen, daß von den bitteren ein großer Teil der zufällig besonders gut bearbeiteten Peptidgruppe angehört. Bei Substanzen mit 2 Bromatomen sind die süßen in beträchtlichem Überschuß (11 : 3). Man muß mit besonderem Nachdruck darauf hinweisen, daß bei den süßen Bromverbindungen das Brom eine Bedingung des Geschmacks ist, während die bitteren zum allergrößten Teil auch ohne Halogengehalt bitter schmecken würden, weil sie Peptide oder Ammoniumverbindungen (siehe diese) usw. darstellen. Bei aromatischen Substanzen kann das Brom eine Änderung des Geschmacks nach bitter hin hervorbringen. So wird z. B. in das Saccharin und die Toluolphthaloylsäure durch Brom eine bittere Komponente hineingebracht. In den meisten Fällen — es sind nur wenige bekannt — ändert es aber nichts an der Geschmacks-

qualität des Ausgangsmaterials. Denn die Süßigkeit des m-Nitranilins wird durch ein Bromatom, die der p-Oxybenzoylbenzoesäure, des 2-Nitrophenols und des Phenylalanins sogar durch 2 Bromatome nicht beseitigt. Ebenso wird der Bittergeschmack des Tetranitrophenols, der Pikrinsäure, der Diphensäure und der Carbolitidinsäure durch die Bromierung nicht beeinflusst. In aliphatischen Verbindungen ist das Brom der Träger des Geschmacks, in aromatischen ohne Wesensbedeutung.

Von schmeckenden Jodverbindungen sind so wenige bekannt, daß die Statistik im allgemeinen versagen muß. Sicher ist, daß unter den Monojodverbindungen der Fettreihe die süßen weitaus überwiegen (12 : 2). Auch unter den höher jodierten scheinen die süßen vorzuherrschen. In allen ist das Jod den Geschmack begründend. Bei aromatischen Körpern bewirkt Jod mehrfach einen Umschlag des süßen Geschmacks nach bitter — so schmecken Jodsaccharin, Jodresorcin und Dijodnitrophenol im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien bitter — oder es beeinträchtigt die Intensität wie im Jodnitrotoluol, der Dijodsalicylsäure und dem Jodmethylthiazolcarbonsäureester, die weniger stark als die Urprodukte schmecken.

Im Saccharin führt die Substituierung durch Fluor, Chlor, Brom und Jod eine wenn auch nicht stetig wachsende Verbitterung herbei. Doch ist diese Reihe die einzige ihrer Art. Der Vorgang erinnert lebhaft an die Vertiefung der Farbstoffnuance, die das Fluorescein durch die Halogenisierung erfährt.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe, welche mehrere verschiedene Halogenatome enthalten, sind ausnahmslos süß (CH_2ClBr , $\text{CH}_2\text{-CHClBr}$, $\text{CH}_3\text{-CClBr-CH}_2\text{Br}$, $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{-CHJCl}$, $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{J}$, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{J}$, CHCl_2J , CH_2BrJ , $\text{CH}_3\text{-CHBrJ}$, CHBr_2J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClBrJ}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{F}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{FCl}_2$), Bromjodmethan daneben noch bitter. Es sind das nicht weniger als 16 Körper. Hier scheint also eine Gesetzmäßigkeit zu walten.

Der Einfluß der Ortsisomerie wurde bei obiger Betrachtung außer acht gelassen, weil das Beobachtungsmaterial zu seiner Ergründung nicht ausreicht.

Eine Vermehrung des Stoffes dürfte wahrscheinlich die Regel ergeben, daß Halogene den Süßgeschmack aromatischer Verbindungen abschwächen und ihn weiterhin in einen bitteren verwandeln, derart, daß man mit Fluor die kleinste, mit Jod die stärkste Veränderung erzielt. Ein aromatischer Bitterstoff behält seinen Geschmack bei der Halogenisierung.

IV. Zusammenhang von Geschmack und Konstitution.

Alle chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften einer Verbindung sind von ihrer Konstitution abhängig. Diesen Zusammenhang aufzudecken, ist eine der vornehmsten Aufgaben der Naturwissenschaft. Die Versuche, den Geruch und Geschmack in Be-

ziehung zum inneren Bau der Körper zu bringen, sind jungen Datums¹⁾. Es ist unmöglich, die Berechtigung dieser Bemühungen in Abrede zu stellen, aber auch nicht zu leugnen, daß die Erfolge noch gering sind. Es ist einleuchtend, daß es besonders schwer sein muß, physiologische Eigenschaften wie Geruch und Geschmack zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von der Struktur des riechenden bzw. schmeckenden Stoffes zu zeigen²⁾. Da man weiß, wie viele Geruchsqualitäten es gibt, und wie schwierig ihre Klassifikation ist, so muß man schon zufrieden sein, wenn man nur in Erfahrung bringt, wann eine Substanz riecht. Das Problem, die Ursache eines bestimmten Geruchs zu eruieren, ist vorderhand noch unnahbar. Einfacher scheint die Lösung des Rätsels zu sein, das der Geschmack dem Forscher aufgibt. Denn man hat nur die 4 Geschmacksqualitäten, welche anerkanntermaßen in ihren Kombinationen alle bekannten Geschmacksnuancen umfassen, in den Kreis der Betrachtung zu ziehen und braucht sich nicht auf das Thema zu beschränken, wann schmeckt eine Verbindung, sondern kann weiter fragen, wann hat sie süßen, bitteren, sauren oder salzigen Geschmack. Sehr erschwert ist aber die Beantwortung dieser Fragen durch die Tatsache, daß die meisten Substanzen von physiologisch nicht gebildeten Personen geschmeckt worden sind und deshalb nicht mit reinen Geschmacks-, sondern auch mit Geruchs-, Gefühls- und Temperaturangaben versehen worden sind, deren Trennung schwierig ist. Andererseits aber gibt es außerordentlich viele Körper, denen mehrere Geschmacksqualitäten zukommen, so daß man für jede den bestimmenden Konstitutionsfaktor suchen muß. So wird vorderhand in zahlreichen Fällen eine Aufklärung nicht möglich sein. Völlig ausgeschlossen ist es zunächst, feinere Geschmacksnuancen zu berücksichtigen. Denn süße, bittere, salzige Stoffe zeigen die mannigfachsten Geschmackstönungen. Wohl aber kann man den Einfluß feinerer Konstitutionsunterschiede — z. B. solcher stereochemischer Art — auf den Geschmack schon jetzt vielfach herausfinden.

1. Analogie des Geschmacks.

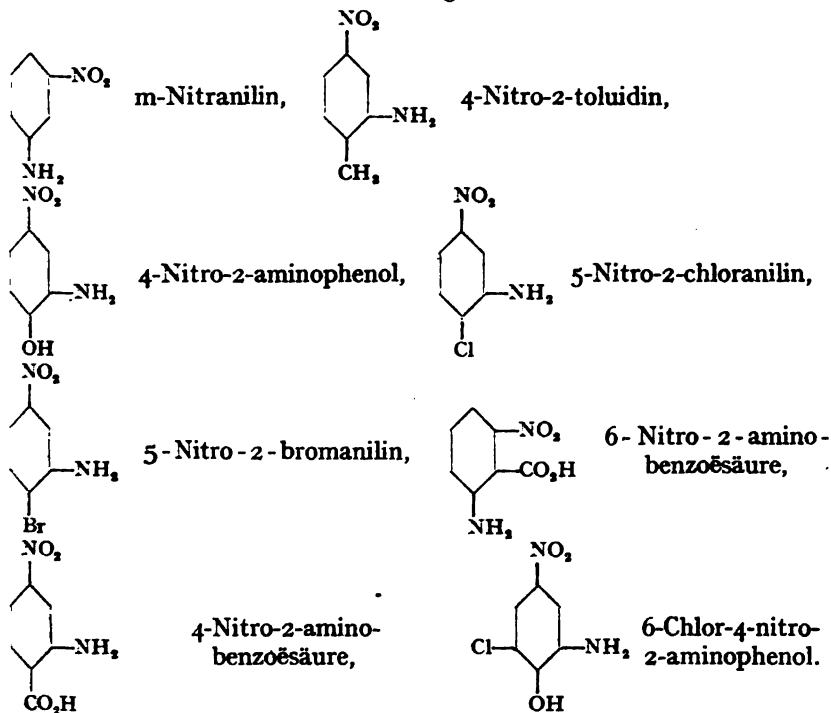
Analogie des Geschmacks bei verschiedener Konstitution ist eine außerordentlich häufige Erscheinung. Ein Blick auf die S. 28 abgedruckte Tabelle zeigt, wie oft z. B. süßer, bitterer oder süß-

¹⁾ G. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig, 1904, Friedrich Vieweg & Sohn; J. M. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatica, Leipzig. 1899, Eduard Baldamus.

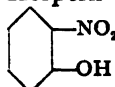
²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß auch der physikalische Zustand der Körper mit dem Geschmack in Beziehung gesetzt worden ist. Th. Graham behauptete, daß nur Krystalloide schmecken können, Kolloide nicht. In der That entbehren z. B. Eiweißstoffe des Geschmacks, während sich unter den vielen Geschmacksstoffen, die der spezielle Teil dieses Buches birgt, keiner befindet, der in kolloidaler Form gekostet wurde. Dennoch ist Grahams Satz heute nicht mehr vollgültig, weil wir jetzt viele schmeckende Krystalloide in kolloidalen Zustand bringen können. Kolloidale Wolframsäure (S. 57) schmeckt bitter.

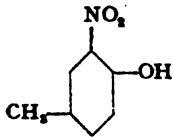
bitterer Geschmack bei Verbindungen vorkommt, die chemisch nichts miteinander zu tun haben. Süß- und Bittergeschmack finden sich in nahezu jeder chemischen Körperklasse. Die gleiche Erscheinung beobachten wir ja im Gebiet der Farb- und Riechstoffe. In den meisten Fällen liegt die Erklärung darin, daß in Wirklichkeit verschiedene Nuancen des Geschmacks (der Farbe, des Geruchs) vorliegen. Wir können sie infolge der mangelhaften Ausbildung und Geübtheit unserer Sinne nicht unterscheiden, oder die sprachliche Bezeichnung der Qualität deckt sich nicht mit ihrem Begriff, zumal bei Angaben verschiedener Forscher.

Analogie des Geschmacks bei chemischer Ähnlichkeit kann durch die Anwesenheit bestimmter Gruppen im Molekül oder durch die Ähnlichkeit des Baues des ganzen Moleküls bedingt sein. Der spezielle Teil bietet in jedem Kapitel Beispiele dieser Art, Man beachte folgende Tabelle süß schmeckender Verbindungen.

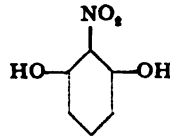


Alle diese Körper sind Derivate des m-Nitranilins, dem sie den Süßgeschmack verdanken. Die sonstigen eingetretenen Gruppen nuancieren nur den Geschmack, der in der letztgenannten Substanz eine bittere Beimischung erhält. In folgenden Körpern ist das süß

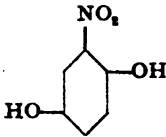
schmeckende o-Nitrophenol die Muttersubstanz:  o-Nitrophenol,



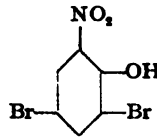
3-Nitro-4-kresol,



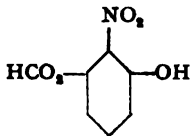
2-Nitroresorcin,



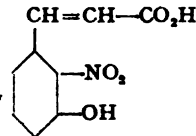
Nitrohydrochinon,



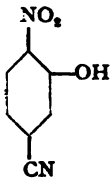
4,6-Dibrom-2-nitrophenol,



2-Nitro-3-oxybenzoesäure,

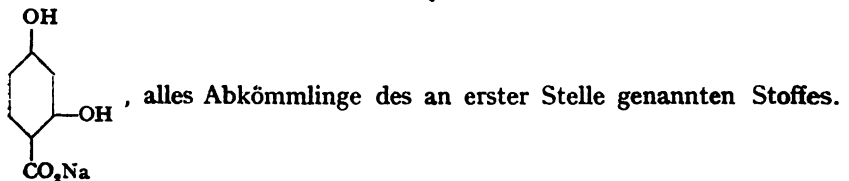
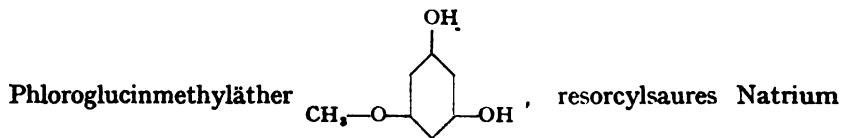
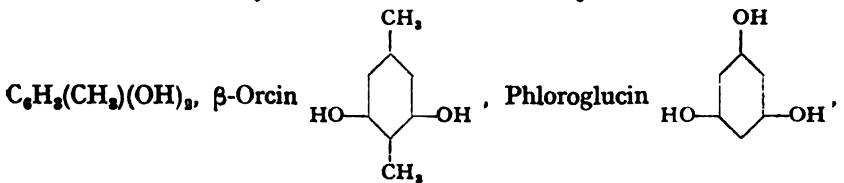
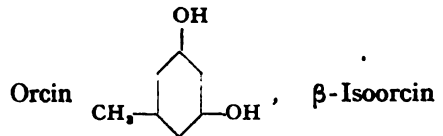
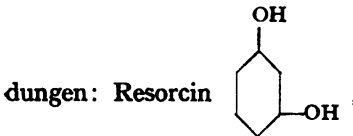


2-Nitro-3-cumarsäure,

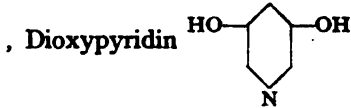
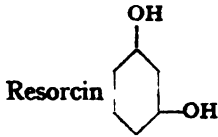


(?) Nitro-m-oxybenzonnitril. So sehr sich auch diese

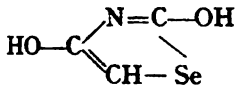
Substanzen durch die Intensität des Geschmacks unterscheiden, die Qualität ist sehr ähnlich. Süß schmecken ferner folgende Verbindungen:



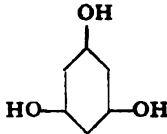
Ferner:



m - Dioxyselenazol



; Phloroglucin



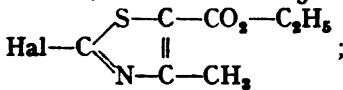
und Trioxychinolin

$C_7H_5N(OH)_3$. Hier sind wie bei Glykolen, Glycerinen und Zuckerarten die Hydroxylgruppen die Träger des Geschmacks. Sehr häufig bilden die Halogene die Ursache des Süßgeschmacks, beispielsweise in folgenden analogen Reihen:

Chloroform, Bromoform, Jodoform;

Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Äthylenchlorojodid;

2-Chlor-, Brom- und Jod-4-methylthiazol-5-carbonsäureester



Chloräthylenoxyd und Bromäthylenoxyd;

β -Dichlormethyläther und β -Dibrommethyläther;

Dichloräthan, Chlorbromäthan, Chlorjodäthan, Bromjodäthan usw.

Weitere Beispiele von Geschmacksanalogie:

süß: methylsulfonsaures Blei und chlormethylsulfonsaures Blei;

süß: methylsulfonsaures Silber, chlor- und trichlormethylsulfonsaures Silber;

süß: Guajacol, Resorcin- und Hydrochinonmonomethyläther;

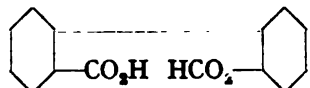
bitter: Pikrinsäure, 3,5-Dichlor-, Dibrom-, Diamino-, und Dianilidopikrinsäure;

bitter: Antimontrimethylchlorid, -bromid und -jodid;

bitter: Tetraalkylammonium, -arsonium- und stibiniumsalze;

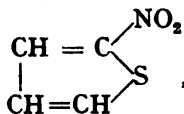
süß-salzig, kühlend: äthylschwefelsaures Kali und äthylselen-saures Kali.

Ferner sei an die vielen süß schmeckenden α -Aminosäuren erinnert,

an die Derivate der Diphensäure , die gleich

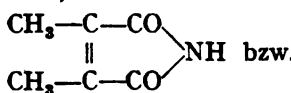
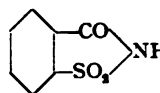
dieserselbst bitter schmecken: o,o-Dinitrodiphensäure, p,p-Dinitrodiphensäure, β -Dibromdiphensäure, p, p-Dioxydiphensäure, Aminodinitrodiphensäure, Triamid der p, p'-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon-säure-ester)-diphensäure.

Die Beispiele lassen sich beliebig vermehren. Bemerkenswert ist es,

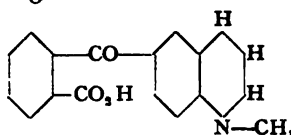
daß Nitrothiophen , wie ich selbst beobachtet habe, gleich

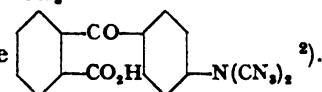
dem Nitrobenzol intensiv süß schmeckt, die chemische Analogie der Moleküle also auch im Geschmack zum Ausdruck kommt. Möglicherweise, wenn auch nicht wahrscheinlich, beruht auch der süße Geschmack des acetophenon- und acetothienonoximacetsauren Natrons auf gleicher Ursache.¹⁾

Analogen Geschmack haben Methyläthylmaleinsäure-anhydrid und imid, bei entfernt ähnlichem Bau ferner Dimethylmaleinimid und Saccharin

 bzw. . Schließlich findet sich auch die

chemische Analogie hydroaromatischer Körper mit alkylierten Benzolverbindungen, welche E. Bamberger entdeckt hat, auf dem physiologischen Gebiete des Geschmacks wieder. Denn Kairolinphthaloylsäure

 schmeckt, wie ich fand, so süß wie p-Dimethyl-

anilinphthaloylsäure .²⁾

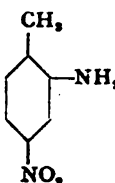
2. Homologie des Geschmacks.

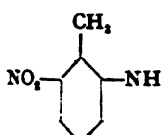
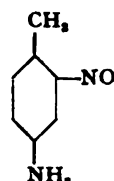
Homologe Verbindungen haben ähnlichen, bei ungenauer Beobachtung gleichen Geschmack. In allen Fällen, die ich selbst untersuchen konnte, war eine Nuancierung des Geschmacks unverkennbar. Sie ist a priori auch sehr wahrscheinlich, weil die Homologie auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften stufenweise beeinflusst. Oft wird die Geschmacksverschiedenheit homologer Substanzen nur von geübten Zungen wahrgenommen, manchmal ist sie offensichtlich. So hat z. B. Methylsaccharin deutlich bitteren Nachgeschmack, desgl. Methylphloroglucin.

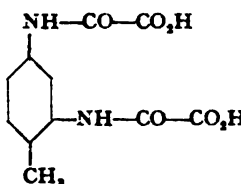
Daß homologe Körper stets ähnlich schmecken müssen, läßt sich natürlich nicht behaupten. Von den geprüften Homologen des m-Nitrani-

¹⁾ Die Analogie von Benzol- und Thiophenderivaten tritt bekanntlich auch im Geruch zutage; conf. G. Cohn, Die Riechstoffe, S. 186. Ich weiß nicht, ob die physiologischen Eigenschaften von Benzol- und Thiophenabkömmlingen sonst noch verglichen worden sind, ob man z. B. die therapeutische Wirkung vieler Benzolverbindungen bei ihren Analogon in der Thiophengruppe wiederfindet.

²⁾ Dimethylphenmorpholin und Dimethyl-o-anisidin wirken sehr ähnlich (brennend, scharf) auf die Tastorgane.

lins schmeckt nur 4-Nitro-2-toluidin  süß. 6-Nitro-2-toluidin

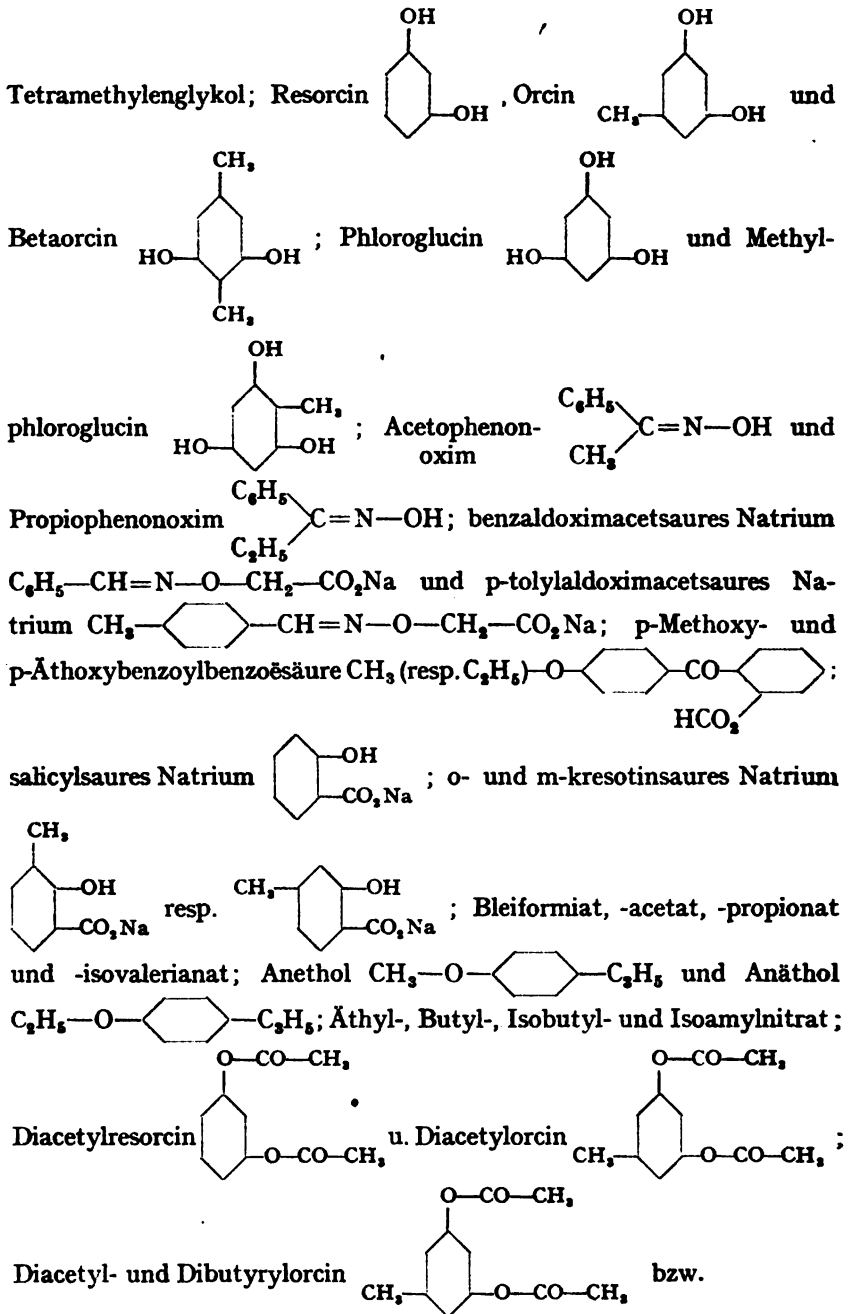
 und 2-Nitro-4-toluidin  sind geschmacklos.

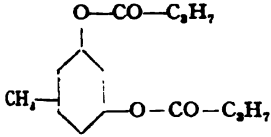
m-Toluylendioxaminsäure  schmeckt süß, das

niedere Homologe nicht. Manchmal ist sogar grundverschiedener Geschmack konstatiert worden. Phenylharnstoff $C_6H_5-NH-CO-NH_2$ schmeckt bitter, p-Tolyharnstoff $CH_3-C_6H_4-NH-CO-NH_2$ süß. p-Anisonitril $CH_3-O-C_6H_4-CN$ schmeckt süß, p-Äthoxybenzonitril $C_2H_5-O-C_6H_4-CN$ bitter. In all diesen Fällen sind zunächst sorgfältige Geschmacksprüfungen zur Kontrolle der vorhandenen Angaben nötig; denn es ist möglich, daß ein bestimmter Vor- oder Nachgeschmack dem Beobachter entgangen ist. Dann aber werden viele Tatsachen ihre Erklärung erst durch Berücksichtigung der Isomerieverhältnisse finden können, die von größtem Einfluß auf den Geschmack sind.

Der spezielle Teil bietet Beispiele für die Homologie des Geschmacks in Hülle und Fülle. Einzelne seien hier angeführt:

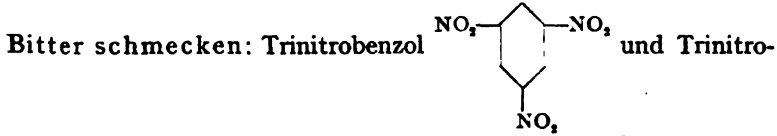
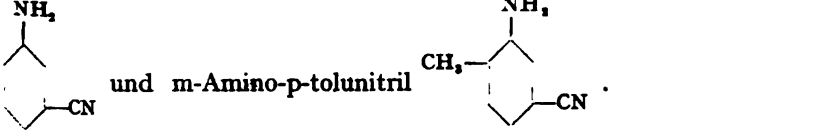
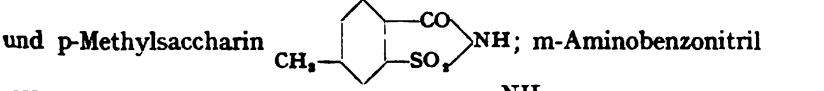
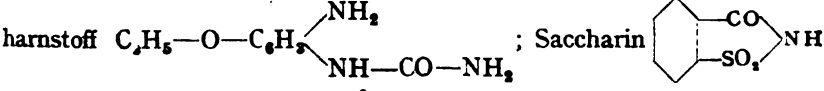
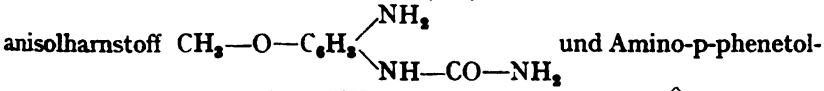
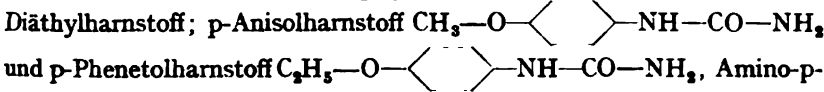
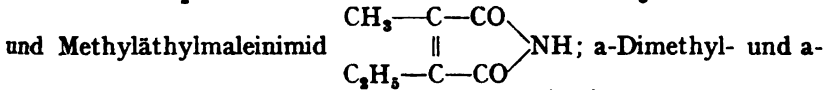
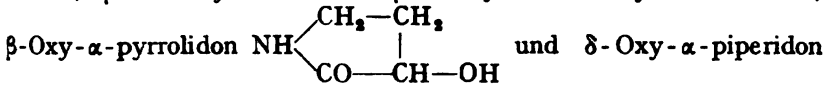
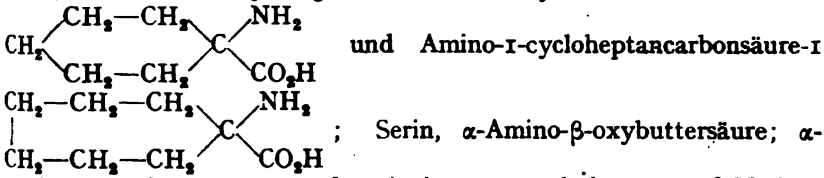
Süß schmecken: Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Isobutylchlorid; Methylen- und Äthylenchlorid; Methylen- und Äthylidenchlorobromid; Äthylenbromid und 2,3-Dibrompentan; Chloroform und Methylchloroform; Äthylenchlorhydrin, α -Chlorisopropylalkohol, α -Chlorisobutylalkohol, 2-Chlor-3-hydroxyhexan; Chloräthylenoxyd und Epichlorhydrin; Nitroäthan und Nitropropan; Dinitropentan und Dinitrohexan; Äthyl- und Propylnitrolsäure; Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4, 1-Propylol(1')-4-methoxybenzol $CH_3-O-C_6H_4-CH(OH)-C_2H_5$ und 1-Propylol(1')-4-äthoxybenzol $C_2H_5-O-C_6H_4-CH(OH)-C_2H_5$; Äthylen-, Trimethylen- und

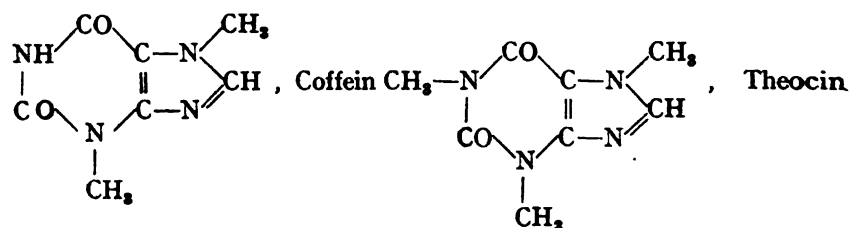
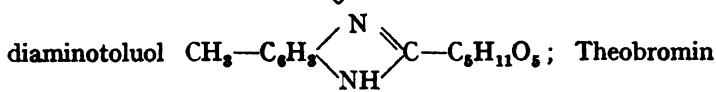
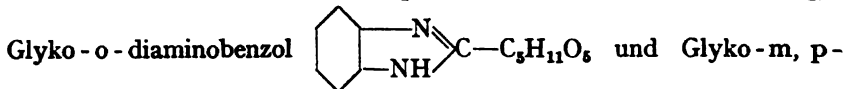
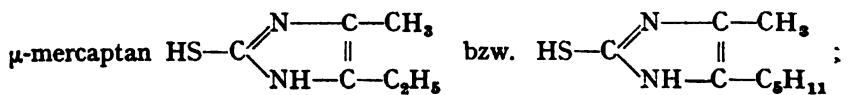
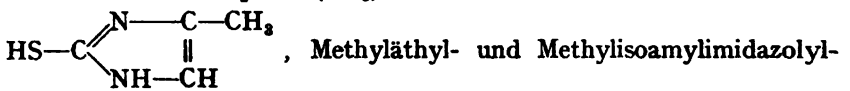
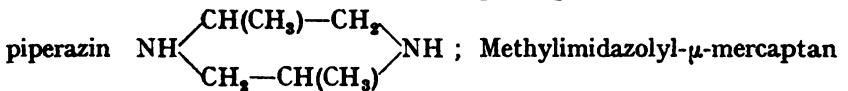
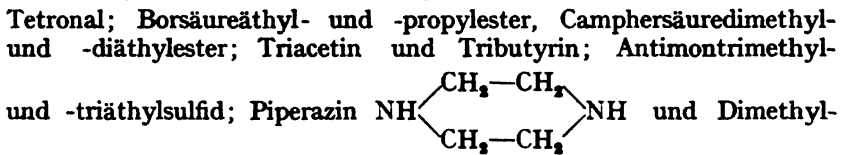
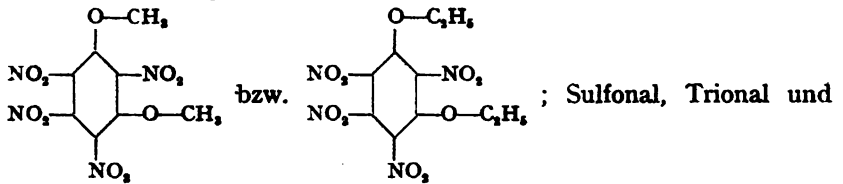
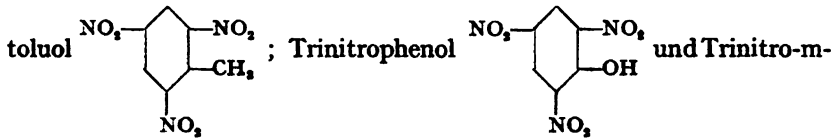


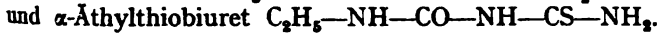
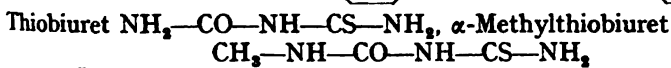
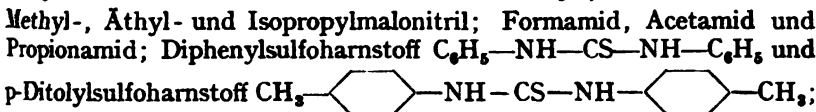
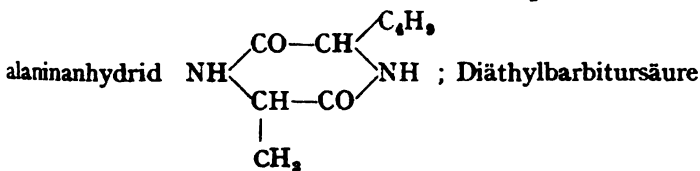
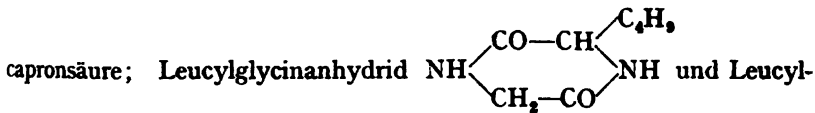
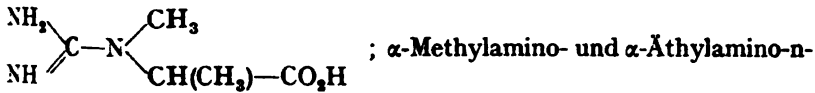
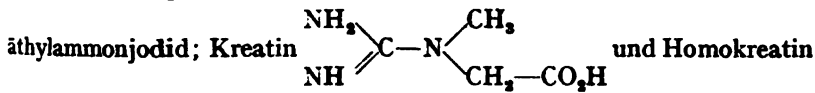
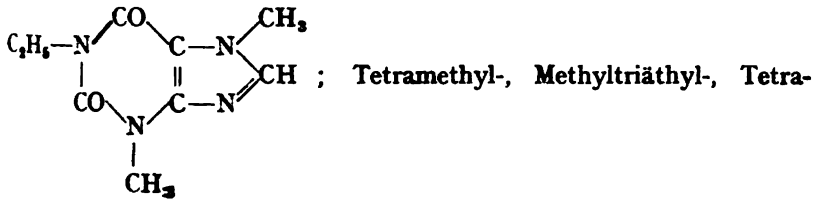
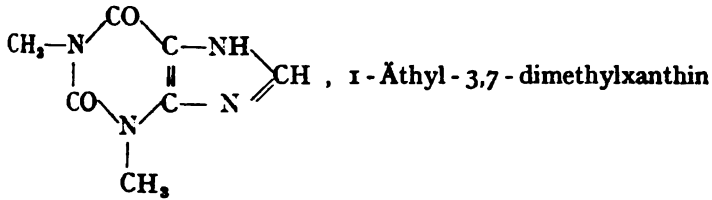


; Äthyl- und Propylbutyrat; Betain und

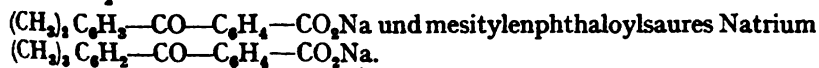
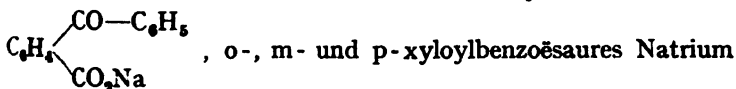
α -Homobetain; Glykokoll, Methyl- und Äthylglykokoll; Glykokoll, Alanin, α -Aminobuttersäure, α -Aminoisobuttersäure, α -Amino-n-valeriansäure, α -Aminomethyläthyllessigsäure, α -Amino-n-capronsäure, α -Aminodiäthyllessigsäure; Amino- γ -cyclohexancarbonsäure- γ

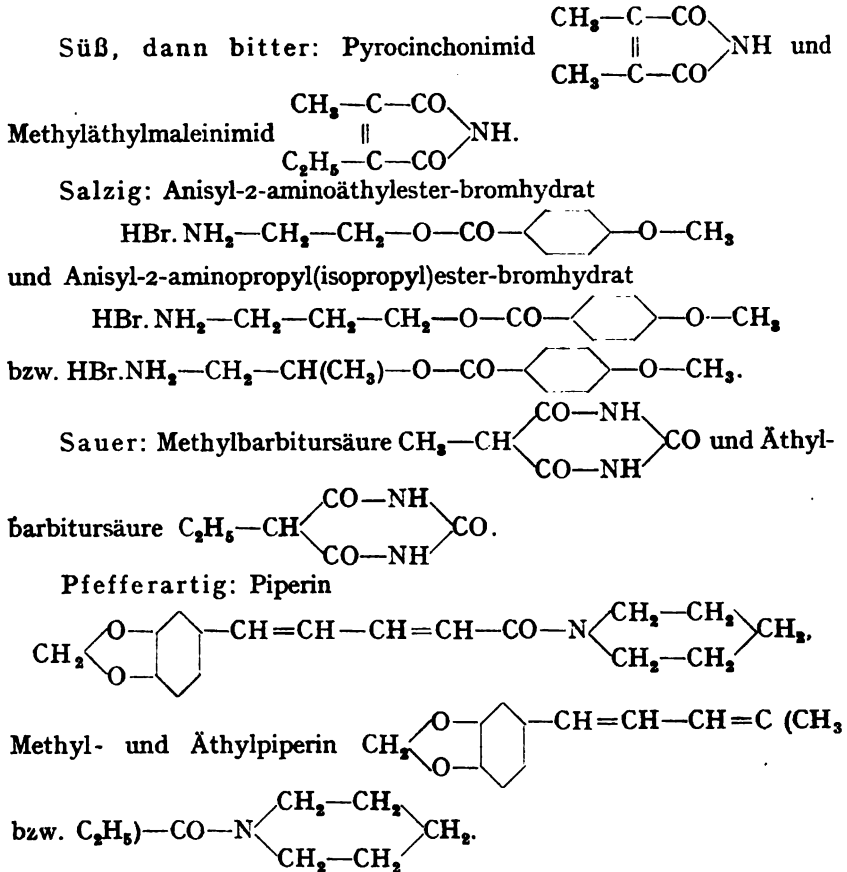






Bitter und darauf süß: o-benzoylbenzoësaures Natrium





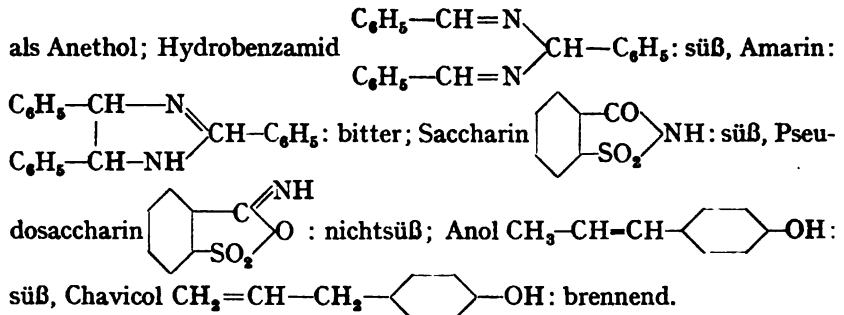
3. Einfluß der Isomerie auf den Geschmack.

Es ist selbstverständlich, daß die Isomerie wie alle anderen Eigenschaften so auch den Geschmack beeinflusst. Die beobachteten Einflüsse sind, soweit man bis jetzt urteilen kann, durchaus regellos, wenn man nicht aus zwei oder drei Beispielen schon auf ein Gesetz schließen will. Nur ausnahmsweise gelingt es, ein solches aufzustellen. Das Beobachtungsmaterial ist sehr gering, sowohl im aromatischen wie aliphatischen Gebiet. Geringe Geschmacksdifferenzen qualitativer Art sind selten, solche quantitativer Art fast nie berücksichtigt worden. Man kann deshalb aus der bloßen Angabe: süß, bitter usw. bei Isomeren nicht auf völlige Gleichheit des Geschmacks schließen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist festzustellen, daß Geschmacksdifferenzen isomerer Verbindungen ebenso die Regel bilden wie etwa Schmelzpunktverschiedenheiten. Auch von diesen sind ja nicht allzu viele Regelmäßigkeiten, geschweige denn Erklärungen der letzteren bekannt. Einige Beispiele:

2,3-Dibrompropylen: süßlich, 1,3-Dibrompropylen: stechend; α -Bromallylnitrat: süßlich, β -Bromallylnitrat: süßlich stechend; Dichlormethylacetat: süß, lauchartig, dann brennend, Dichloräthylformiat: aromatisch brennend; Nitroisopropylalkohol: bitter, Nitropropylalkohol: stechend; 2-Nitropentanol -3, Nitroisopentanol und β -Nitroisobutylcarbinol: bitter, aber deutlich verschieden; n-Octylalkohol: süßlich, Methylheptylcarbinol: bitter; Trimethyltrimethylenglykol: süßlich, 2,2-Dimethylbutandiol -1,3: bitter (oder brennend); Hexantriol-1,2,5: süß-bitter, Hexantriol-1,2,4: bitter; 4-Methylpentantriol-1,2,4: süßlich, 2-Methylpentantriol-1,2,3: bitterlich-süß; Hexantriol-1,2,4: bitter, 2-Methylpentantriol-4,6,7: süßlich; cis-Sobrerithrit: süß, Limonetrin: schwach süßlich; Dioxyacetonoxim: süßlich, Glyceroseoxim: bitter; Isobutylnitrat: süßlich-brennend, sek. Butylnitrat: brennend; a-Dichlorpropylnitrat: süß, s-Dichlorpropylnitrat: süß-stechend; Maltoseoctaacetat: schwach bitter, Melibioseoctaacetat: äußerst bitter Saccharoseoctaacetat: bitter (also wohl nur graduell verschieden!); Morphin: bitter, Isomorphin: geschmacklos; Chinin: bitter, Chinidin: weniger bitter.

Ein reichhaltiges Material liegt im Kapitel der Aminocarbonsäuren vor. Hier kann man feststellen, daß α -Aminocarbonsäuren fast sämtlich süß, β - und γ -Aminosäuren nur ausnahmsweise süß schmecken. Wir sehen hierbei von alkylierten Aminosäuren ab; denn durch Alkylierung werden auch indifferente Aminosäuren süß schmeckend.

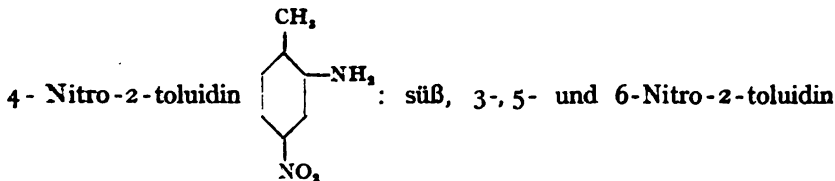
α -Aminopropionsäure: süß, β -Aminopropionsäure: nicht süß; Serin: süß, Isoserin: nicht süß; α -Phenylalanin: süß, β -Phenylalanin: geschmacklos; α -Amino-n-buttersäure: süß, β -Amino-n-buttersäure: geschmacklos (oder bitter); α -Amino- β - und γ -oxybuttersäure: süß, γ -Amino- α -oxybuttersäure: nicht süß, β -Amino- α -oxyisobuttersäure: geschmacklos; α -Amino-n- und -isovaleriansäure: süß, β -Aminoisovaleriansäure: erst schwach süß, dann schwach bitter; α -Methylaminopropionsäure: süß, β -Methylaminopropionsäure: süßlich; α -Methylaminobuttersäure: süß, γ -Methylaminobuttersäure: süß aromatisch; Leucin: süß, Isoleucin: bitter; 1-Methyl-2,2-aminocyclohexanoncarbonsäure: süß, 1-Methyl-4,4-aminocyclohexanoncarbonsäure: geschmacklos; β -Phenyl- α -aminobuttersäure: bitterlich, γ -Phenyl- α -aminobuttersäure: geschmacklos; n- α -Oxycaprinsäuren schmecken sauer (brennend), α -Oxyisobutylessigsäuren süß; a-Dimethylharnstoff: süß, s-Dimethylharnstoff: bitter; a-Diäthylharnstoff: süß, s-Diäthylharnstoff: nicht süß; α -Oxy-n-buttersäurenitril: süßlich-bitter, β -Oxy-n-buttersäurenitril: süßlich, γ -Oxy-n-buttersäurenitril: scharf beißend; Propionylmilchsäurenitril: süß, α -Cyanpropionsäureäthylester: fade; Platinammonsulfocyanat: bitter, isomeres Platinammonsulfocyanat: geschmacklos; α -Phenylglyoxylsäureamid: bitter, γ -Phenylglyoxylsäureamid (dimeres): geschmacklos; Alanylleucin: schwach bitter, Leucylalanin: geschmacklos; Glycyl-l-phenylalanin: bitter, l-Phenylalanyl-glycin: fade, dann schwach bitter; Anethol: süß, Estragol: anisartig (süß), weniger stark

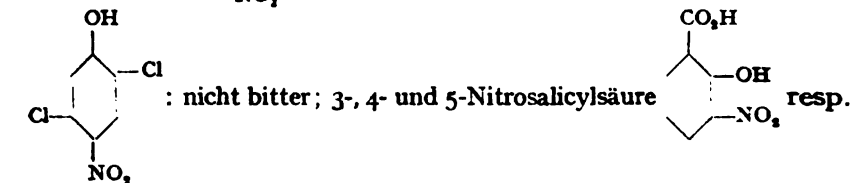
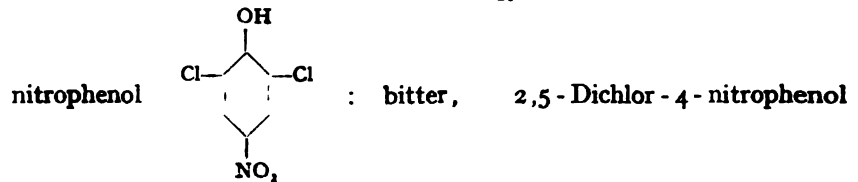
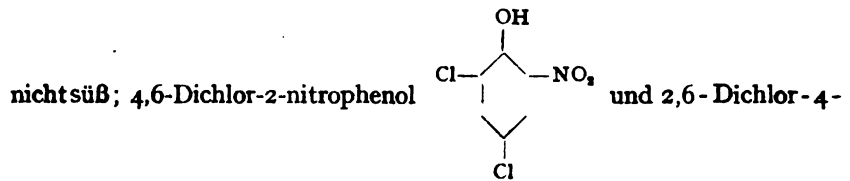
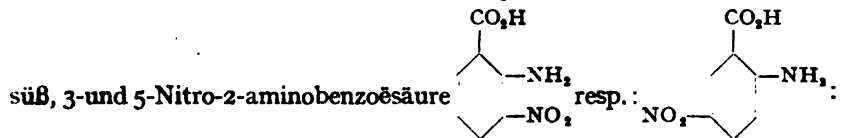
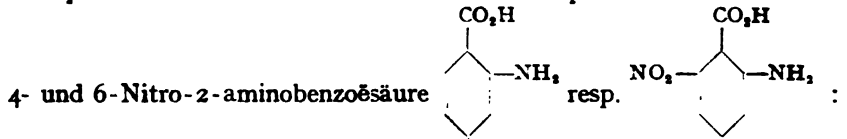
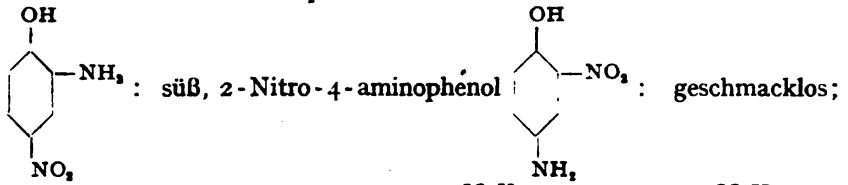
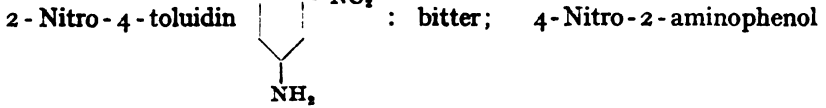
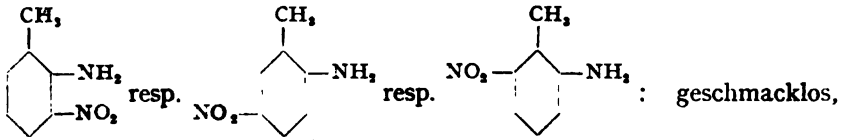


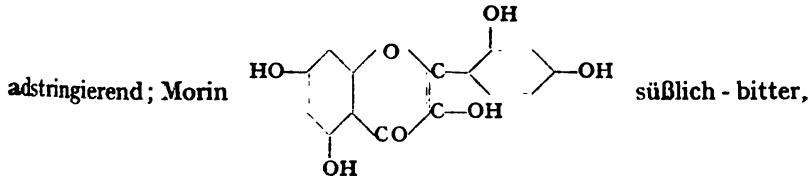
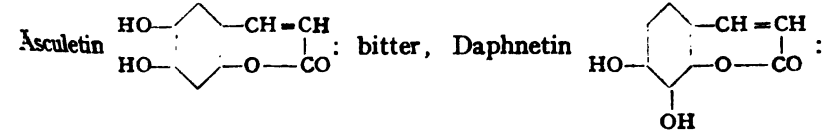
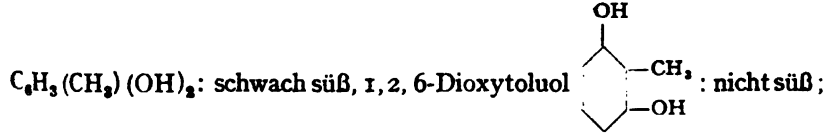
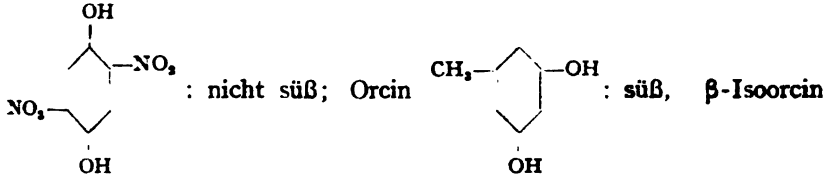
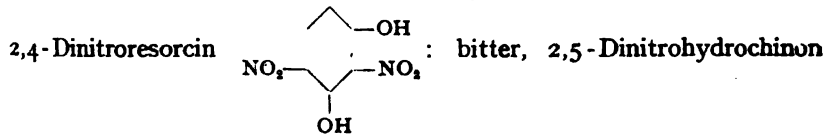
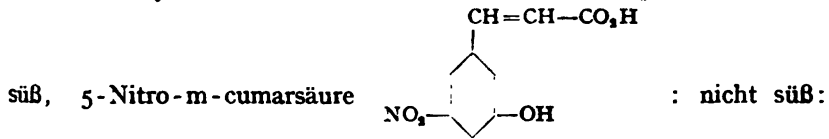
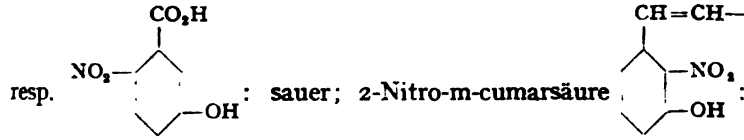
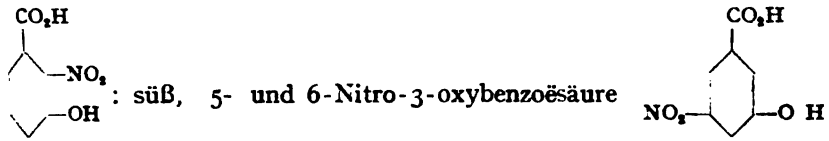
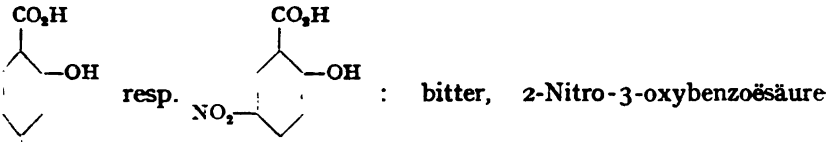
Der Einfluß der Stellungsisomerie auf den Geschmack aromatischer Verbindungen geht aus folgender Tabelle hervor:

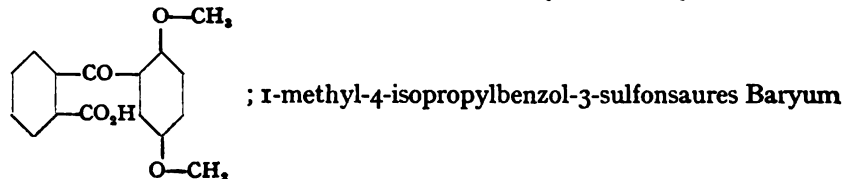
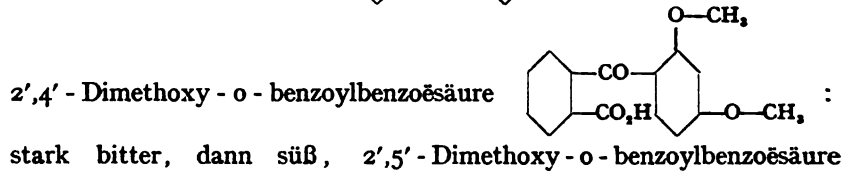
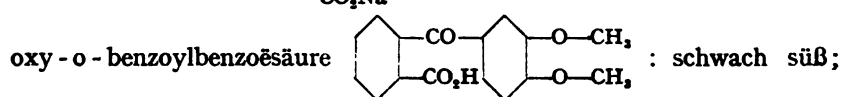
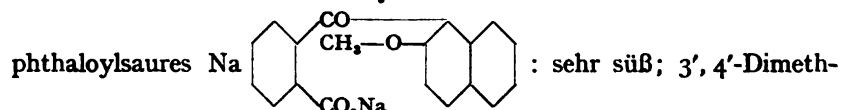
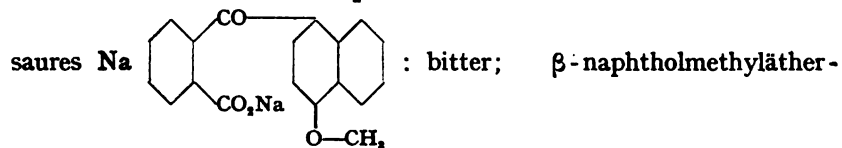
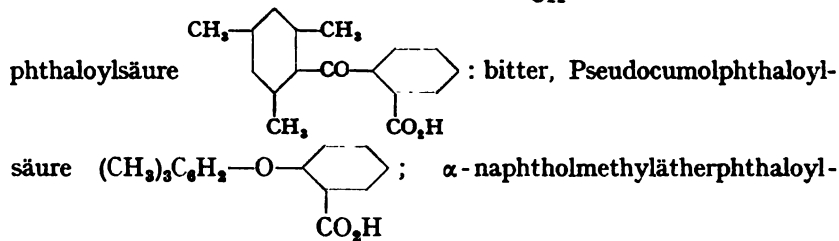
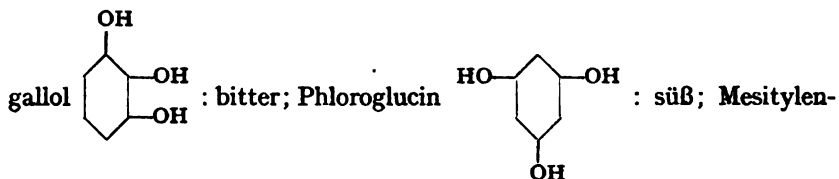
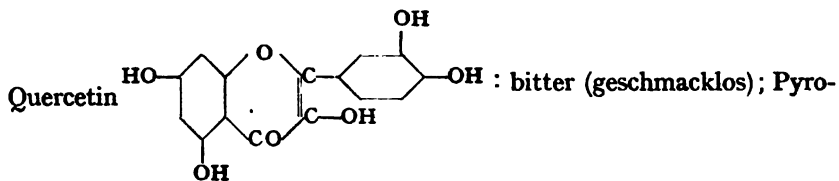
		o	m	p
Chlornitrobenzole	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	süß	geschmacklos	süß
Nitraniline	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	nicht süß	süß	fast geschmackl.
Nitranisole	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	stark süß	stark süß	stark süß
Nitrobenzaldoxime	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$	süß, stechend	nicht süß	schwach süß
Nitrobenzoesäuren	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$	stark süß	schwach süß, dann schwach bitter	bitter
Nitrozimtsäuren	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	schwach bitter	schwach bitter	stärker bitter
Nitrobenzaldoxim- acetsaures Natrium	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$	bitter, dann süß		stark bitter
Äthylennitrophenol- p-oxybenzoesaures Natrium	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Na}$	bitter		schwach alkalisch, dann sehr kratzend
Nitrophenole	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	süß		süß
Oxyphenylazimide	$\text{N}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	sehr süß und brennend	süß und brennend	süß
Oxybenzaldehyde	$\text{HOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	brennend	nicht süß, ätzend	schwach nach bitter. Mandeln
Oxybenzamide	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	geschmacklos	bitter	
Oxybenzoesaures Na- trium	$\text{NaCO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	süß	schwach süß, dann bitter	geschmacklos
Kresotinsaures Na- trium	$\text{NaCO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$	stark süß	sehr schwach süß	deutlich bitter
Oxyzimtsäuren	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	bitter		fast geschmacklos
Oxyphenyloxamin- saures Natrium	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{Na}$		süß	geschmacklos
Dioxybenzole	$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{OH}$	bitter	süß	schwach süß
Cyanphenole	$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	ätzend, nicht süß	süß u. beißend	süß u. beißen

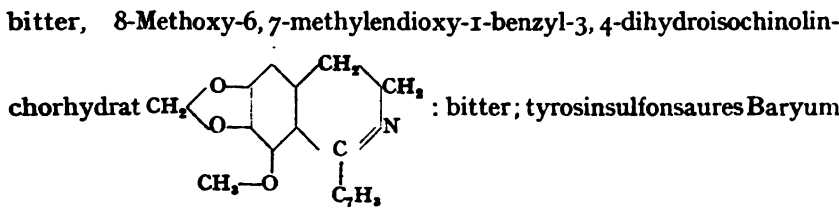
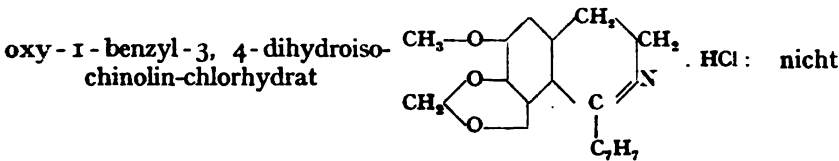
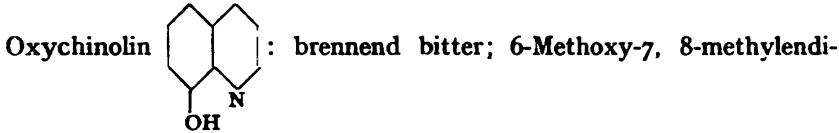
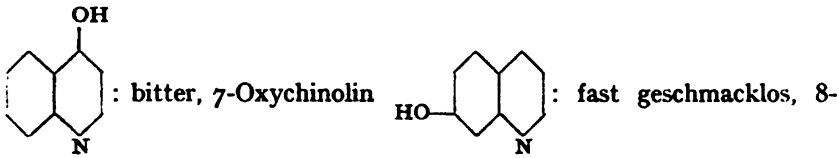
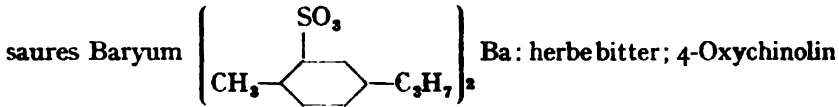
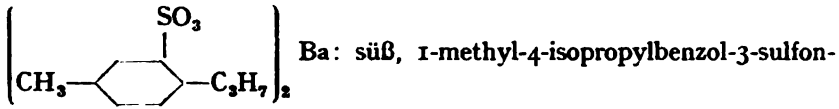
		o	m	p
Oxyphenylharnstoffe	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	süß	stark süß	
Tolyharnstoffe . . .	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	geschmacklos	Spur bitter	süß
Methoxyphenylharnstoffe	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	geschmacklos		süß
Äthoxyphenylharnstoffe	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	geschmacklos		stark süß
Tolylsemicarbazide .	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	stark bitter	fast geschmacklos	geschmacklos
Äthoxyphenylthioharnstoffe	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$	bitter		bitter
Äthoxy-a-nitrochinoline	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$	bitter		süß
Anisaldoxime	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NOH}$	nicht süß		stark süß
Anisaldoximacet-saures Natrium	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$	stark süß		süß
Kresoxacetsaures Natrium	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$	bitter, dann süß	stark süß	stark süß
Tolunitrile	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	brennend, nach bitt. Mandeln	brenn. süß, nach bitter. Mandeln	aromatisch, stark süß
Bromphenylisonitroacetonitril-natrium	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{NO} \\ \text{ONa} \end{array}$	stark süß		geschmacklos
Oxalaminotrimethylphenolammon.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \text{O} \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CO} \end{array}$		stark bitter	schwach bitter
Aminophenylazimide	$\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2$	stark süß	süß, dann beißend	aromatisch süß
Aminobenzoësäuren	$\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$		süß	geschmacklos
Sulfaminbenzoësäuren	$\text{NH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$	säuerlich	säuerlich	säuerlich
Xylophthaloylsäuren	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$	bitter, dann süß	bitter, dann süß	bitter, dann süß



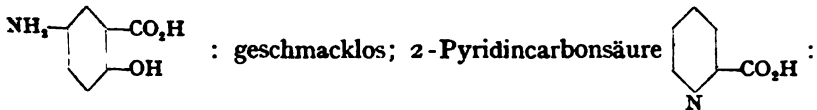
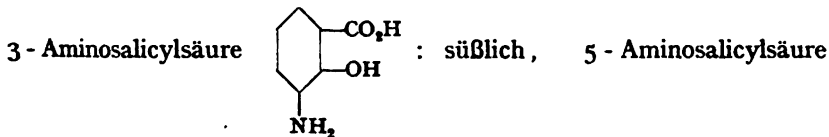


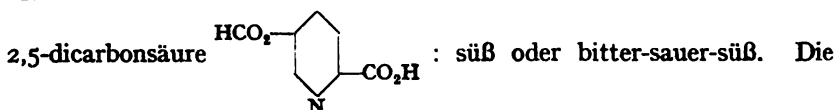
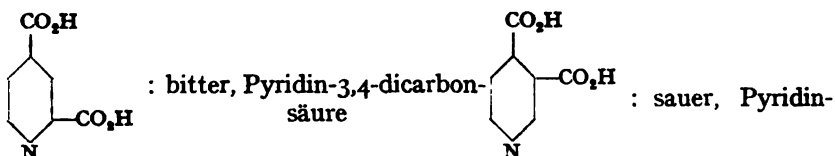
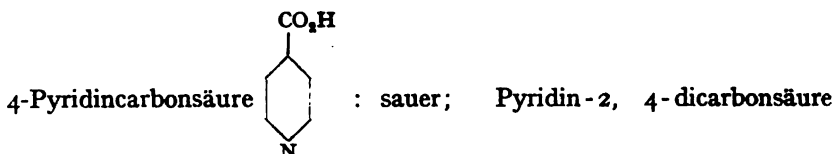




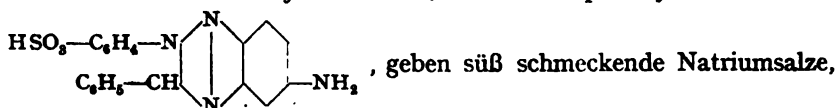


$(C_9H_{10}NSO_6)_2 Ba$: salzig bitterlich; isomeres Salz $(C_9H_{10}NSO_6)_2 Ba$: süß;

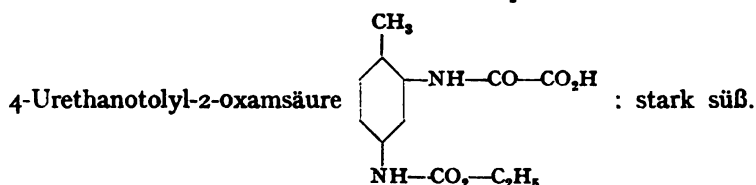
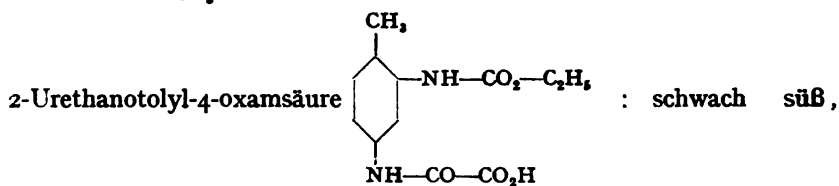
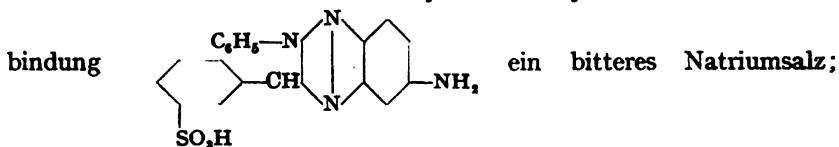




Aminodihydrophentriazinsulfonsäuren, welche man durch Kondensation von Benzaldehyd mit o-, m- und p-Chrysoidin erhält,



die isomere aus m-Sulfobenzaldehyd und Chrysoidin erhaltene Verbindung



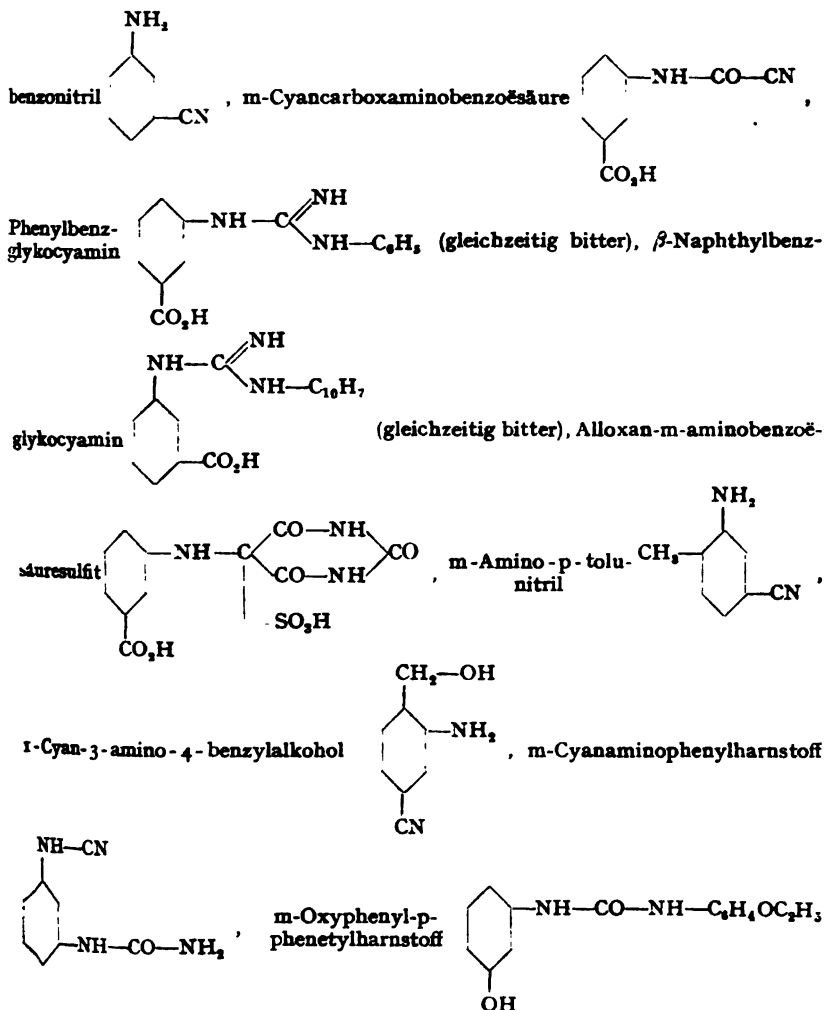
In der Tabelle der Bisubstitutionsprodukte fällt vor allem auf, daß der Süßgeschmack in allen 3 isomeren Reihen stark vertreten ist. Denn man muß sich daran erinnern, daß die therapeutisch wertvollen Körper ungleich häufiger in der p- als in der m-Reihe vorkommen¹⁾. Die In-

¹⁾ Es schmecken außerdem noch folgende m-Verbindungen süß: m-Amino-

tensität des Geschmacks ist meist von der Löslichkeit stark beeinflusst, und Angaben über sie sind also nicht vergleichbar. Erst eine gewaltige Vermehrung des Beobachtungsmaterials wird die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten ermöglichen.

4. Einfluß der Stereoisomerie auf den Geschmack.

Zahllose Einzelbeobachtungen deuten darauf hin, daß sich stereoisomere Körper den Organismen gegenüber verschieden verhalten. Berühmt ist L. Pasteurs¹⁾ Versuch, der zuerst die Wahrnehmung



u. a. m.

¹⁾ C. r. 46, 615; 51, 298.

machte, daß bei Behandlung von traubensaurem Ammon mit Schimmelpilzen (*Penicillium glaucum*) zunächst die Rechtsweinsäure verbraucht wird. Aus dl-Glycerinsäure entsteht mit *Penicillium* die linksdrehende, mit *Bacillus ethaceticus* die rechtsdrehende Modifikation¹⁾. In ähnlicher Weise gelang die Spaltung von dl-Leucin, dl-Glutaminsäure²⁾, dl-Asparaginsäure³⁾ usw. Die Methode wurde in der Folgezeit oftmals mit großem Erfolge unter Verwendung von Schimmel-, Sproß- und Spaltpilzen angewandt und namentlich von F. Ehrlich⁴⁾ ausgebaut. Dieser erkannte, daß Aminosäuren durch Vergärung in Zuckerlösung in ihre aktiven Komponenten zerfallen. Es gilt als Regel, daß bei dem Prozeß die natürlich vorkommende Verbindung erhalten bleibt, während der Antipode zerstört wird. Es gelingt auch, aus einem Gemisch stereoisomerer Substanzen, die keine optischen Antipoden darstellen, die eine durch Vergärung zu vernichten⁵⁾. E. Fischer⁶⁾ wies darauf hin, daß ein gegebenes Enzym von verschiedenen stereomeren Zuckerarten diejenigen angreift, die in der Konfiguration eine gemeinsame Gruppe aufweisen. So sind von den Hexosen durch Hefemaltase bzw. -zymase nur vergärbare die d-Glykose, d-Mannose, d-Fruktose und d-Galaktose.

Die physiologische Wirkung von Stereoisomeren auf höhere Organismen ist grundverschieden. Der Benzoyl ester des Tropins bewirkt Pupillenerweiterung und schwache Anästhesie, der des Pseudotropins starke Anästhesie, ohne die Pupille zu beeinflussen. l-Suprarenin setzt den Blutdruck ca. 15 mal stärker herab als das rechtsdrehende Präparat. Beide unterscheiden sich erheblich in ihrem physiologischen Effekt⁷⁾. Das Verhältnis der Giftigkeit⁸⁾ der l-Weinsäure : d-Weinsäure : Traubensäure : Mesoweinsäure ist = 31 : 14 : 8 : 6. Starke Unterschiede qualitativer und quantitativer Art zeigen ferner d- und l-Cocain, Cinchonin und Cinchonidin, Chinin und Conchinin, Hyoscyamin und Atropin, d- und l-Nicotin usw. Nach F. Tiemann und R. Schmidt⁹⁾ riechen aktive Verbindungen angenehmer als die inaktiven. Tiemann¹⁰⁾ weist darauf hin, daß sich β - vom α -Jonon wenn auch nicht wesentlich, so doch deutlich im Geruch unterscheidet.

So kann es nicht wundernehmen, daß auch der Geschmack von Stereoisomeren verschieden ist. A. Piutti¹¹⁾ konstatierte als erster diese

¹⁾ J. Lewkowitsch, B. 16, 2721.

²⁾ E. Schulze und E. Boßhard, H. 10, 138; E. Schulze und A. Likier-nik, B. 24, 670; E. Schulze, B. 28, 57.

³⁾ Engel, C. r. 106, 1734; conf. H. Pringsheim, H. 65, 96.

⁴⁾ Biochem. Ztschr. 1, 8; 8, 438; B. 40, 2538; conf. F. Ehrlich in E. Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, 1910, II, 559 (Urban und Schwarzenberg).

⁵⁾ F. Ehrlich, B. 40, 2561, Trennung von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin.

⁶⁾ H. 28, 60; E. Fischer und H. Thierfelder, B. 27, 2036.

⁷⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., DRP. 220 355, Kl. 12q, 3. April 1909; DRP. 222 451, Kl. 12q, 1. August 1908.

⁸⁾ C. Chabrié, C. r. 116, 1410.

⁹⁾ B. 29, 694, 923.

¹⁰⁾ B. 31, 871.

¹¹⁾ C. r. 103, 134.

Tatsache. Er fand, daß das eine der beiden Asparagine fade, das andere süß schmeckt. L. Pasteur¹⁾ bemühte sich, die Erscheinung zu erklären. Er machte die Annahme, daß durch Reaktion der beiden optischen Antipoden mit einer aktiven Verbindung innerhalb des Schmeckorgans zwei verschiedene Substanzen entstehen, die sich durch physikalische und chemische Eigenschaften unterscheiden, etwa so, wie durch Behandlung von Traubensäure mit Cinchonin zwei Salze verschiedener Löslichkeit gebildet werden.

Es gibt jetzt eine ganz beträchtliche Zahl von Beispielen, die den Geschmacksunterschied stereoisomerer Körper beweisen. Namentlich hat E. Fischer im Gebiet der Aminosäuren viele hierher gehörige Fälle festgestellt. Fast alle Arten der Stereoisomerie sind vertreten, besonders häufig die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verursachte, aber auch die durch eine Doppelbindung, sei es zwischen zwei Kohlenstoffatomen, sei es zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom hervorgerufene, ferner auch die Cis-Transisomerie. Nur Beispiele von Geschmacksdifferenz von Substanzen, deren Isomerie auf Anwesenheit eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms beruht, fehlen. Vielleicht genügt dieser Hinweis, um die auf diesem Gebiet tätigen Forscher zu veranlassen, qualitative und quantitative Geschmacksprüfungen mit ihren Verbindungen vorzunehmen. Wahrscheinlich werden ja diese Körper mit fünfwertigem Stickstoff sämtlich bitter schmecken. Doch sind auch süße Ammoniumbasen bekannt.

Bei manchen aktiven Körpern sind keine Geschmacksunterschiede erkannt worden. So schmecken d- und l-Alanin²⁾ gleich, und zwar ziemlich stark süß mit fadem Nachgeschmack. Auch d- und l-Phenylglycin³⁾ zeigen keine Geschmacksdifferenz. Sie sind nahezu geschmacklos. d- und l- β -Aminobuttersäure⁴⁾ haben gleichen und wenig charakteristischen Geschmack. Die Lösungen von d-, l- und dl-Arabinose⁵⁾ sind gleich süß, während der Geschmack der festen Substanzen ihrer Löslichkeit entsprechend verschieden ist. Eine genaue Geschmacksmessung dürfte aber doch wohl Unterschiede ergeben.

α - und β -Hexylerythrit⁶⁾ schmecken süß und erfrischend; die stereoisomeren Formen der Äpfelsäure, Weinsäure, Mandelsäure und Asparaginsäure⁷⁾ unterscheiden sich gleichfalls nicht im Geschmack. Cis- und Cis-trans-Chinit⁸⁾ schmecken beide erst schwach süß, dann bitter. Siehe auch die Betaine Betonicin und Turicin (S. 561)⁹⁾.

¹⁾ C. r. **103**, 138.

²⁾ E. Fischer, B. **30**, 463.

³⁾ E. Fischer und O. Weichhold, B. **41**, 1286, 1293.

⁴⁾ E. Fischer und H. Scheibler, A. **383**, 348, 349.

⁵⁾ O. Ruff, B. **32**, 555.

⁶⁾ G. Wagner, B. **21**, 3344, 3345.

⁷⁾ A. Piutti, B. **19**, 1695.

⁸⁾ A. Baeyer, A. **278**, 93.

⁹⁾ A. Küng und G. Trier, H. **85**, 214, 215; A. Küng, H. **85**, 217.

d-Phenylalanin¹⁾: ausgesprochen süß, l-Phenylalanin: leicht bitter, siehe S. 602, 603.

d-Valin²⁾ (α -Aminoisovaleriansäure): ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter, l-Valin: ziemlich stark süß, dl-Valin: schwach süß, wohl hauptsächlich durch den Geschmack der l-Verbindung bedingt, siehe S. 593, 594.

d-Leucin³⁾ (α -Aminoisobutylelessigsäure): ausgesprochen süß, l-Leucin: fade und ganz schwach bitter, dl-Leucin: schwach süß, siehe S. 596.

d-Isoleucin⁴⁾: schwach adstringierend, kreideähnlich, d-Alloisoleucin: deutlich süß, siehe S. 597.

d-Histidin⁵⁾: süß, l-Histidin: bitter bis fade, dl-Histidin: schwach süß, siehe S. 605, 606.

d-Tryptophan⁶⁾: fast geschmacklos, l-Tryptophan: schwach bitter, dl-Tryptophan: süß, siehe S. 606.

d-Serin⁷⁾: ausgesprochen süß, l-Serin: noch deutlich süß mit fadem Beigeschmack, siehe S. 612, 613.

(a) γ -Oxyprolin⁸⁾ (Oxyprolidincarbonsäure): stark süß, (b) γ -Oxyprolin: fade, siehe S. 615, 616.

(a) N-Methyl- γ -oxyprolin⁹⁾: stark süß, (b) N-Methyl- γ -oxyprolin: süßlich fade, siehe S. 616.

α -2-Amino-d-glykoheptonsäure¹⁰⁾: süß, erheblich stärker als β -2-Aminoglykoheptonsäure, die außerdem faden Beigeschmack hat, siehe S. 618, 619.

d-Glutaminsäure¹¹⁾: charakteristisch, l-Glutaminsäure: geschmacklos, siehe S. 611.

d-Asparagin¹²⁾: süß, l-Asparagin: geschmacklos, siehe S. 598 ff.

l-Prolyl-d-phenylalanin¹³⁾: bitter, l-Prolyl-l-phenylalanin: geschmacklos, siehe S. 636.

Diacetylmeso-weinsäurenitril¹⁴⁾: schwach süß, Diacetyltraubensäurenitril: geschmacklos, siehe S. 725.

α -Rhodeohexonsäurelacton¹⁵⁾: angenehmsüß, β -Rhodeohexonsäurelacton: süßlich, siehe S. 237, 238.

¹⁾ E. Fischer und W. Schoeller, A. **357**, 5, 7, 11.

²⁾ E. Fischer, B. **39**, 2328; **35**, 2662.

³⁾ E. Fischer und O. Warburg, B. **38**, 4005.

⁴⁾ F. Ehrlich, B. **37**, 1824; **40**, 2545, 2555. d-Isoleucin und d-Alloisoleucin sind keine optischen Antipoden.

⁵⁾ E. Abderhalden und A. Weil, H. **77**, 447, 449.

⁶⁾ A. Ellinger und Cl. Flaman, B. **40**, 3031.

⁷⁾ E. Fischer und W. A. Jacobs, B. **39**, 2948.

⁸⁾ H. Leuchs, B. **38**, 1941, 1942.

⁹⁾ H. Leuchs und H. Felser, B. **41**, 1733, 1734.

¹⁰⁾ C. Neuberg und H. Wolff, B. **38**, 620.

¹¹⁾ A. Menozzi und G. Appiani, B. **27**, Ref. 123.

¹²⁾ A. Piutti, B. **19**, 1693, 1695; C. r. **103**, 136.

¹³⁾ E. Fischer und A. Luniak, B. **42**, 4755, 4759.

¹⁴⁾ F. Pollak, M. **15**, 475, 482.

¹⁵⁾ C. Krauz, B. **43**, 486.

α -Glykosepentaacetat¹⁾: sehr bitter, β -Glykosepentaacetat: schwach bitter, siehe S. 425.

α -Chloralose²⁾: geschmacklos, β -Chloralose: bitter, siehe S. 398.

Arabinamin³⁾: ätzend, schwach süß, Xylamin: ätzend und süß, also wohl von geringer Geschmacksdifferenz, siehe S. 241.

Arabinosetetraacetat⁴⁾: bitter, Xylosetetraacetat: schwach bitter, also anscheinend graduell verschieden, siehe S. 424.

Fumarsäure⁵⁾: rein sauer, Maleinsäure: kratzend sauer, ekel-erregend, siehe S. 304.

Citraconsäure⁶⁾: sauer und bitterlich, Mesaconsäure⁷⁾: herb-sauer, siehe S. 304.

Angelicasäureäthylester⁸⁾: süßlich, Tiglinsäureäthylester⁹⁾: brennend, siehe S. 430.

(α) anti-p-Nitrobenzaldoxim¹⁰⁾: schwach süß, (β) syn-p-Nitrobenzaldoxim: geschmacklos, siehe S. 293.

(α) anti-Anisaldoxim¹¹⁾: intensiv süß, (β) syn-Anisaldoxim: geschmacklos, siehe S. 294.

Möglicherweise unterscheiden sich auch α - und β - $\Delta^{4,6}$ -Dihydrobenzaldoxim¹²⁾ durch den Geschmack. Der des β -Oxims ist süß, der des α -Oxims wird nicht erwähnt, siehe S. 293.

α -Benzyl- β -aminocrotonsäureäthylester¹³⁾: geschmacklos, β -Benzyl- β -aminocrotonsäureäthylester: intensiv süß und pfefferartig. Die Art der Isomerie ist nicht einwandfrei bewiesen. Strukturisomerie, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{-NH-C}_7\text{H}_7) = \text{CH-CO}_2\text{R} = \text{Benzylaminocrotonsäureester}$ und $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{N-C}_7\text{H}_7)\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R} = \text{Benzyliminobuttersäureäther}$, ist nicht ausgeschlossen, Cis- und Transisomerie unwahrscheinlich, siehe S. 457.

cis-s-Menthol¹⁴⁾: stechend und kühlend, trans-s-Menthol¹⁵⁾: bitter kühlend, siehe S. 187, 188.

¹⁾ E. O. v. Lippmann, *Chemie der Zuckerarten*. 2. Aufl. 1895, 920.
E. Erwig und W. Koenigs, B. 22, 1466.

²⁾ A. Heffter, B. 22, 1050; Combes, Bl. [3] 9, 947.

³⁾ E. Roux, C. r. 136, 1079, 1081.

⁴⁾ W. E. Stone, Am. 15, 654, 655.

⁵⁾ W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol., phys. Abt., Spl. 1905, 223.

⁶⁾ J. L. Lassaigue, A. ch. [2] 21, 103.

⁷⁾ Kolbe, II, 573.

⁸⁾ Fehling, I, 565.

⁹⁾ E. Frankland und B. F. Duppa, A. 136, 9.

¹⁰⁾ G. Cohn, noch nicht publiziert.

¹¹⁾ H. Goldschmidt, B. 23, 2165.

¹²⁾ A. Eichengrün und A. Einhorn, B. 23, 2870.

¹³⁾ R. Möhlau, B. 27, 3377; conf. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel, B. 30, 3003.

¹⁴⁾ E. Knoevenagel und G. Wiedermann, A. 297, 169.

¹⁵⁾ E. Knoevenagel, A. 289, 146.

Über Chinontetrahydrür und Isochinontetrahydrür siehe S. 757. Die Art der Isomerie ist nicht festgestellt, wahrscheinlich aber sterisch.

5. Einfluß der Alkylgruppen auf den Geschmack.

Es ist auffallend, daß geringfügige Veränderungen im Molekül häufig die allergrößte Rückwirkung auf den Geschmack haben. Der Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül pflegt die Erscheinung der Homologie des Geschmacks zu zeitigen. Er kann aber auch einen Umschlag oder eine Vernichtung des Geschmacks zur Folge haben. Die Beispiele, die zur Erläuterung zur Verfügung stehen, sind nicht sehr zahlreich, so daß man mit Schlußfolgerungen vorsichtig sein muß, zumal sich der Einfluß der Isomerie und der Löslichkeitsverhältnisse jeder Beurteilung entzieht.

a) Alkylierung der Amidgruppe erzeugt häufig Süßgeschmack.

Harnstoff: bitter, α -Dimethyl- und α -Diäthylharnstoff: süß;

Sulfamid: nicht süß, Dimethylsulfamid: süßlich;

β -Aminopropionsäure: nicht süß (oder sehr schwach süß), β -Methylaminopropionsäure: süßlich;

γ -Aminobuttersäure: nicht süß, γ -Methylaminobuttersäure: süß,

β -Amino- α -oxyisobuttersäure: geschmacklos, β -Methylamino-

β -Dimethylamino- und β -Diäthylamino- α -oxyisobuttersäure: süß;

Formylphenetidid: geschmacklos, Methylformylphenetidid: süß;

Formamid: bitter, Methylformamid: süßlich.

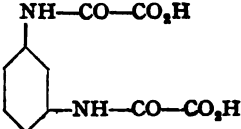
b) Alkylierung einer sauren Imidgruppe vernichtet den Süßgeschmack.

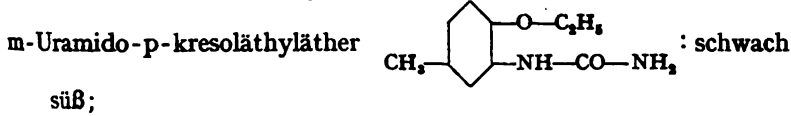
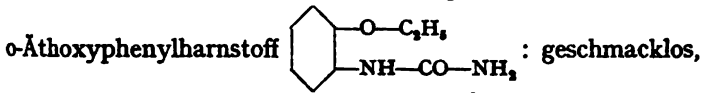
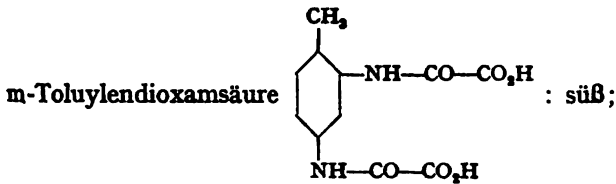
Ersetzt man den Wasserstoff der Imidgruppe im Saccharin durch ein Alkyl, so schwindet der Süßgeschmack. Die Erscheinung ist ein Spezialfall einer allgemeinen, da die Beseitigung des Wasserstoffatoms des Imids durch irgendwelche Gruppen stets Geschmacklosigkeit erzeugt. Die Allgemeingültigkeit der Regel kann mit größter Wahrscheinlichkeit behauptet werden. Geeignete Untersuchungsobjekte wären z. B. das Pyrochinonimid und Analoga.

c) Eintritt der Alkylgruppe in das Kohlenstoffsystem.

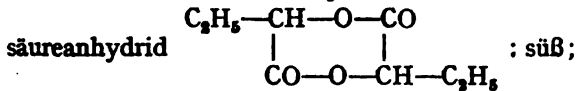
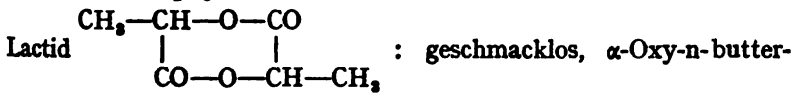
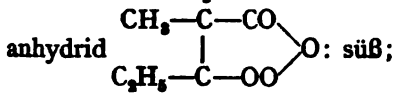
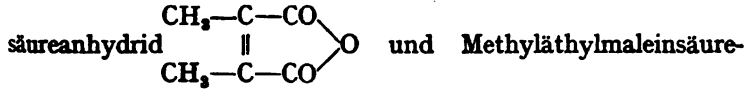
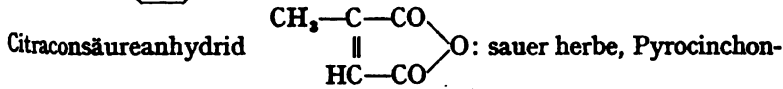
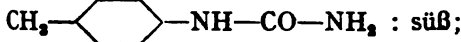
Häufig tritt Homologie des Geschmacks auf. Im übrigen sind die Verhältnisse infolge des Isomerieinflusses usw. so kompliziert, daß man aus dem geringen Beobachtungsmaterial keine Regeln abstrahieren kann. Geschmacklose und süße Körper können bitter, bittere und geschmacklose süß werden:

Benzonitril C_6H_5-CN : brennend, p-Tolunitril $CH_3-C_6H_4-CN$:
süß;

m-Phenylendioxamsäure  : geschmacklos,



Phenylharnstoff $C_6H_5-NH-CO-NH_2$: bitter, p-Tolylharnstoff



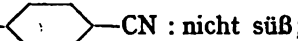
Acetomilchsäurenitril: nicht süß, Propiomilchsäurenitril: süß;


Anisalkohol CH_3-O-  : nicht süß, γ -Äthylol (γ')-4-

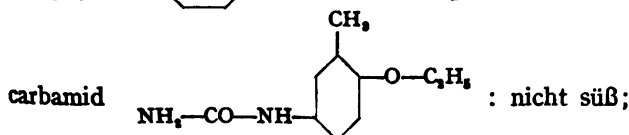
methoxybenzol CH_3-O-  : süß;

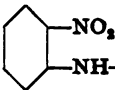
Acetol: süß, Dimethylketol: nicht süß;

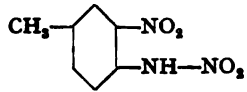
Anisonitril CH_3-O-  : süß, p-Äthoxybenzonitril

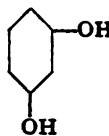
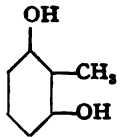
C_2H_5-O-  : nicht süß;

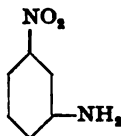
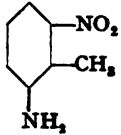
Sucrol C_2H_5-O-  : süß, 2-Äthoxytolyl-5-

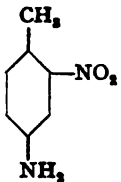


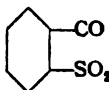
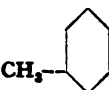
o-Nitrodiazobenzolsäure  : süß, 3-Nitro-4-diazotoluol-

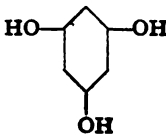
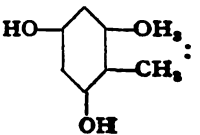
säure  : nicht süß;

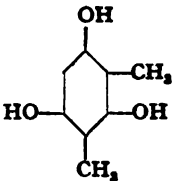
Resorcin  : süß, 1, 2, 6-Dioxytoluol  : nicht süß;

m-Nitranilin  : süß, 6-Nitro-2-toluidin  und

2-Nitro-4-toluidin  : geschmacklos;

Saccharin  : süß, p-Methylsaccharin  : süß, dann bitter;

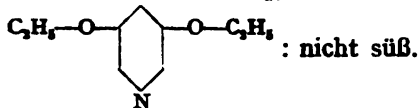
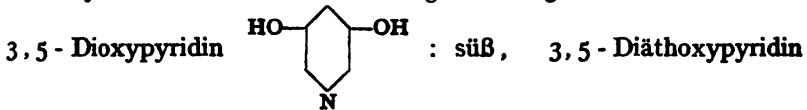
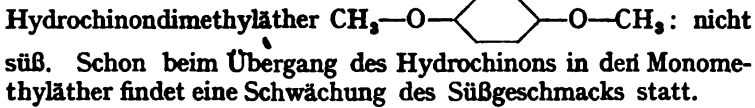
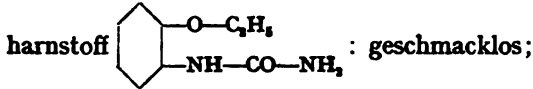
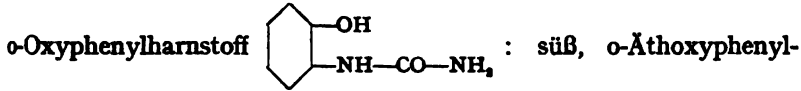
Phloroglucin  : süß, Methylphloroglucin  :

süßlich-bitter, Dimethylphloroglucin  : bitter.

d) Alkylierung einer Hydroxylgruppe vernichtet häufig den Süßgeschmack.

Glykol: süß, Glykolmonomethyläther: nicht süß;

1-Ol-cyclohexantrion -2, 4, 5: süß, 1-Ol-cyclohexantrion-2, 4, 5-monomethyläther: indifferent;



Damit sind die 3 Möglichkeiten der Alkylierung, nämlich Bindung des Alkyls an Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, erschöpft. Man sieht, daß die Festlegung des Wasserstoffatoms einer sauren Gruppe (NH, OH) den Geschmack zerstört.

6. Einfluß der Phenylgruppe auf den Geschmack.

Der Eintritt einer Phenylgruppe in das Molekül eines Süßstoffs oder der Ersatz von Alkyl durch Phenyl schädigt den Geschmack. Es tritt Umschlag nach bitter oder Geschmackslosigkeit ein¹⁾. Die negative Phenylgruppe hat im Gegensatz zum positiven Alkyl die Tendenz, Bittergeschmack zu erzeugen. Es scheint gleichgültig zu sein, ob das Phenyl an Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff tritt. Beispiele:

Glykol und Propylenglykol: süß, Phenylglykol: bitter;
 Glycerin: süß, Phenylglycerin: bitter;
 Glycin und Alanin: süß, Phenylglycin: geschmacklos;
 β-Alanin: schwach süß, β-Phenylalanin: geschmacklos;
 Acetphenonoxim: süß, Benzophenonoxim: geschmacklos.

Glycerin: süß, Phenoxypropandiol: bitter.

Monochlorhydrin: süß, α-Phenoxy-β-oxy-δ-chlorpropan: bitter;

¹⁾ W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 1899, 367.

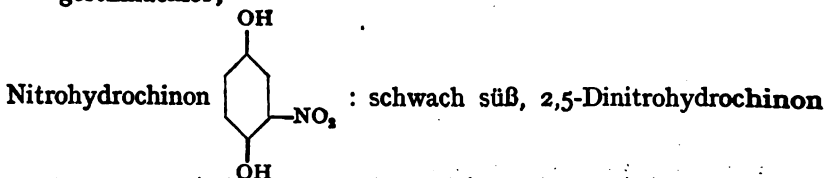
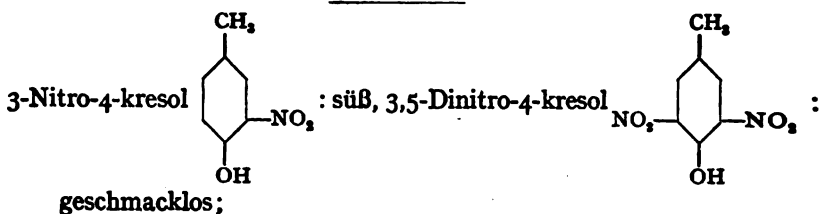
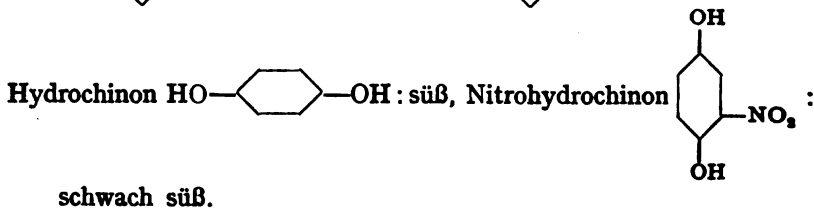
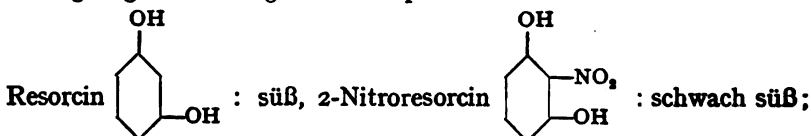
Methylglykosid: süß, Phenyl- und Benzylglykosid: bitter;
Glykolsäure: süß, Phenoxacetsäure: bitter.

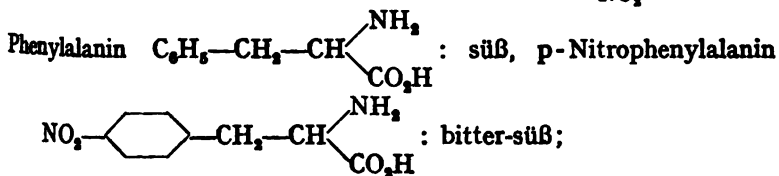
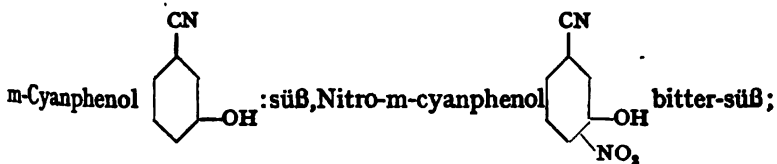
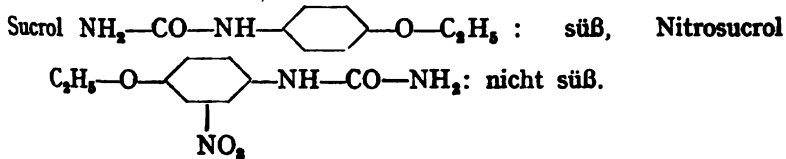
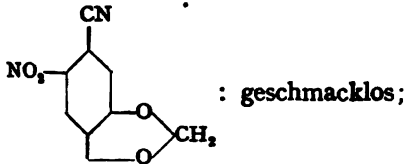
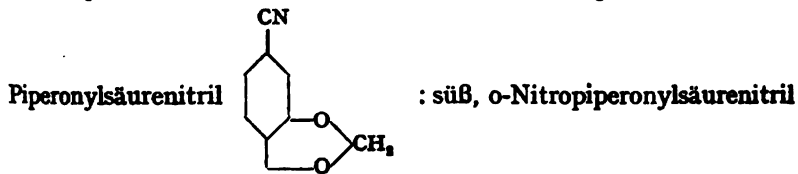
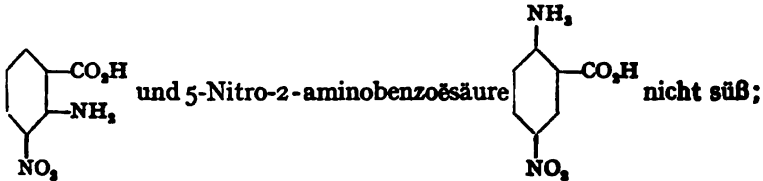
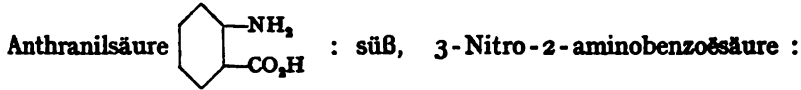
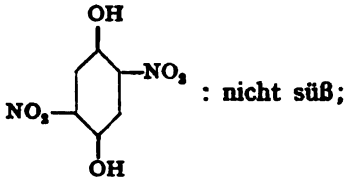
Methylformamid: süß, Formanilid: bitter;
a-Diäthylharnstoff: süß, Diäthyl-diphenylharnstoff: bitter;
Dimethyltriazin: süß, Diazoaminobenzol: geschmacklos.

Die Beispiele sind trotz ihrer geringen Zahl beweisend. Natürlich kann die Geschmacklosigkeit auch durch die Verminderung der Löslichkeit, die mit dem Eintritt des aromatischen Komplexes verknüpft ist, bedingt sein. Dann dürfte eine sorgfältigere Prüfung, vielleicht in alkoholischer Lösung, wohl statt des Mangels an Geschmack bitteren ergeben. Manchmal ist der Süßstoffcharakter so stark ausgeprägt, daß er den verbitternden Einfluß des Phenyls nicht aufkommen läßt. So schmeckt α -Phenylalanin noch süß, wenn auch weniger stark als Alanin. Wann dieser Effekt eintritt, ist noch ungeklärt.

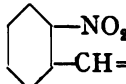
7. Einfluß der Nitrogruppe auf den Geschmack.

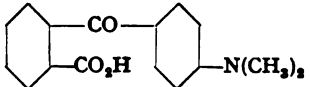
Die Nitrogruppe schädigt den Süßgeschmack. Sie schwächt ihn ab, gibt ihm bitteren Beigeschmack oder ersetzt ihn vollständig durch bitteren Geschmack. Diese Reihe von Geschmacksveränderungen geht aus folgenden Beispielen hervor:

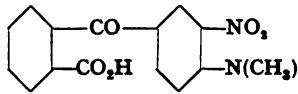


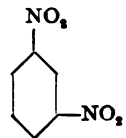


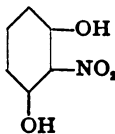
Benzaldoximacetsäure $C_6H_5-CH=N-O-CH_2-CO_2H$: süß, o-Ni-

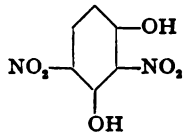
trobenzaldoximacetsäure  : bitter,
dann süß;

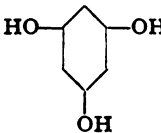
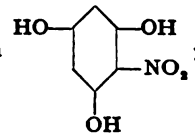
p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure  :
süß, 3'-Nitro-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure

 : bitter, dann süß.

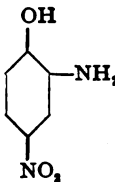
Nitrobenzol $C_6H_5-NO_2$: süß, m-Dinitrobenzol  : bitter;

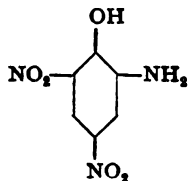
2-Nitroresorcin  : schwach süß, 2,4-Dinitroresorcin

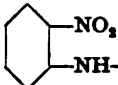
 : schwach bitter;

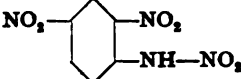
Phloroglucin  : süß, Nitrophloroglucin  :

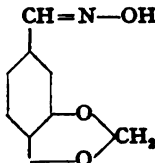
bitter;

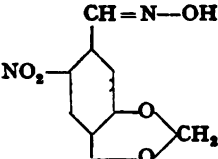
4-Nitro-2-aminophenol  : süß, 4,6-Dinitro-2-aminophenol

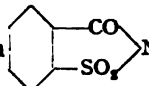
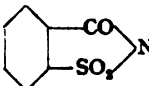
 : bitter;

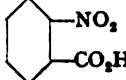
o-Nitrodiazobenzolsäure  : süß, **2,4-Dinitro-**

minobenzol  : bitter;

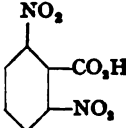
Piperonaloxim  : süß,

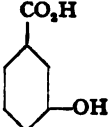
6-Nitropiperonaloxim  : bitter;

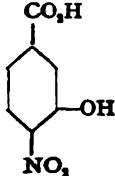
Saccharin  : süß, **p-Nitrosaccharin**  : bitter;

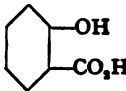
o-Nitrobenzoësäure  : süß, **1,2,4-Dinitrobenzoësäure**

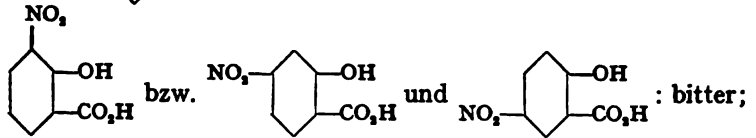
 , **1,2,5-Dinitrobenzoësäure**  und

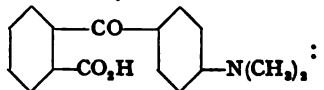
1,2,6-Dinitrobenzoësäure  : bitter;

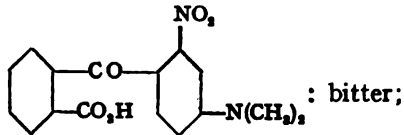
m-Oxybenzoësäure  : süßlich, **4-Nitro-3-oxybenzoësäure**

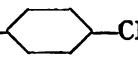
 : bitter; .

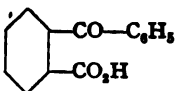
Salicylsäure  : süß, 3-, 4- und 5-Nitrosalicylsäure

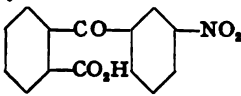


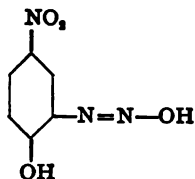
p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure  : süß, 2'-Nitro-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure

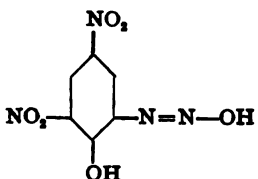


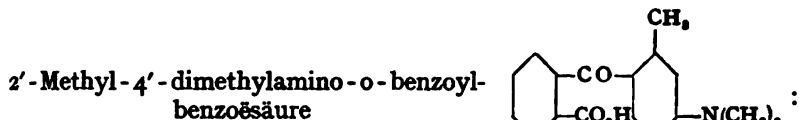
Benzaldoximacetsäure $C_6H_5-CH=N-O-CH_2-CO_2H$: süß, p-Nitrobenzaldoximacetsäure  : bitter.

o-Benzoylbenzoësäure  : bitter, dann süß, m-Nitro-

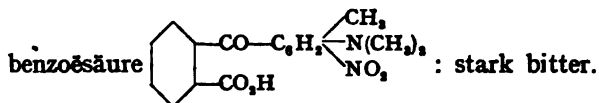
benzoylbenzoësäure  : stark bitter u. schwach süß.

2-Diazo-4-nitrophenol  : süßlich bitter, 4,6-Dinitro-

2-diazophenol  : bitter;



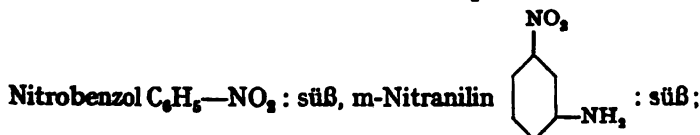
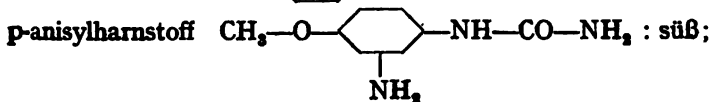
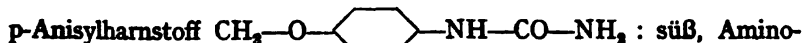
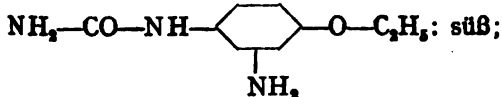
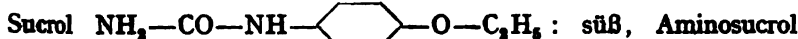
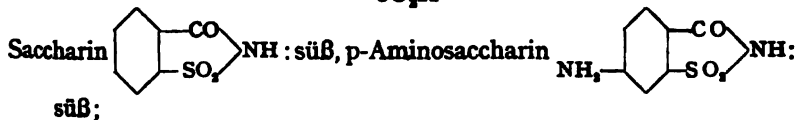
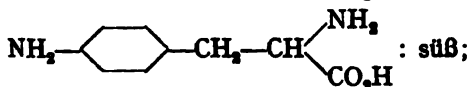
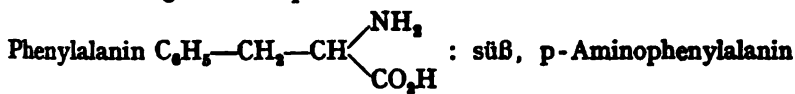
bitter, dann süß, Nitro-2'-methyl-4'-dimethylamino-o-benzoyl-




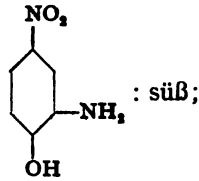
Die hier erwähnten Säuren müssen im allgemeinen als Natriumsalze gekostet werden, siehe S. 40.


8. Einfluß der Aminogruppe auf den Geschmack.

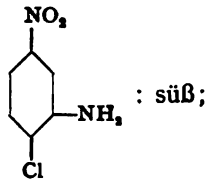
Bei Eintritt einer Aminogruppe in das Molekül eines Süßstoffs bleibt dessen Geschmack erhalten. Öfters kann man sogar beobachten, daß die Aminogruppe einem geschmacklosen oder bitteren Körper süßen Beigeschmack verleiht. Wir lassen den Einfluß der Isomerie aus schon erwähnten Gründen unberücksichtigt. Man beachte folgende Beispiele:


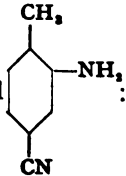


p-Nitrophenol NO_2 --OH: süß, 4-Nitro-2-aminophenol

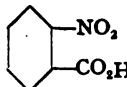


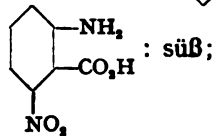
p-Chlornitrobenzol Cl-- NO_2 : süß, 2-Chlor-5-nitranilin

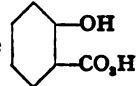
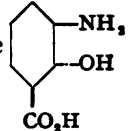


p-Tolunitril CH_3 --CN : süß, m-Amino-p-tolunitril  :

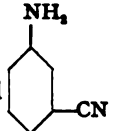
süß;

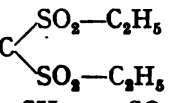
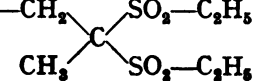
o-Nitrobenzoesäure  : süß, 6-Nitro-2-aminobenzoësäure



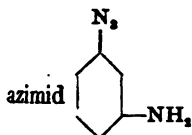
Salicylsäure  : süß, o-Aminosalicylsäure  : süß.

Auch die Zuckerarten Arabinamin, Xylamin und Glykamin schmecken gleich ihren Stammsubstanzen süß.

Benzonitril C_6H_5 -CN: nicht süß, m-Aminobenzonitril  : süß;

Sulfonal $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  : bitter, Aminosulfonal-chlorhydrat
 $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$  : bitter-süß;

Aminoäthylmercaptan - chlorhydrat $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SH}$ schmeckt süßlich-bitter, während Mercaptane an sich bitter schmecken. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch m- und p-Aminophenyl-



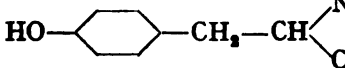
bzw.  süß schmecken. Der Ge-

schmack der Muttersubstanz, des Diazobenzolimids, ist leider nicht bekannt.

9. Einfluß der Sulfogruppe auf den Geschmack.

Auf den Geschmack von Sulfonsäuren kommen wir noch S. 383, 639 zurück. Hier sei folgendes erwähnt:

Das vorliegende Material ist recht gering. Man muß sich auf die Betrachtung aromatischer Verbindungen beschränken. Da diese durch Sulfurierung löslich werden, so ist der Prozeß im allgemeinen mit einer Erweckung des Geschmacks verbunden. Die Wirkung läßt sich in keiner Weise voraussagen, wenn das Ausgangsmaterial kein Süßstoff ist (siehe unten). Es können aus einem geschmacklosen Stoff sowohl süße wie bittere Isomere entstehen, ferner auch nur bittere oder nur süße oder schließlich bitter-süße Substanzen¹⁾.

Tyrosin  : geschmacklos, Tyrosin-

sulfonsaures Baryum $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$: salzig und bitter, isomeres Salz : süß²⁾;

p-Methylisopropylbenzol³⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{CH—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$: ?, β -p-Me-

thylisopropylbenzolsulfonsaures Baryum $\left(\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2\text{Ba}$:

bitter, isomeres α -Salz : süß;

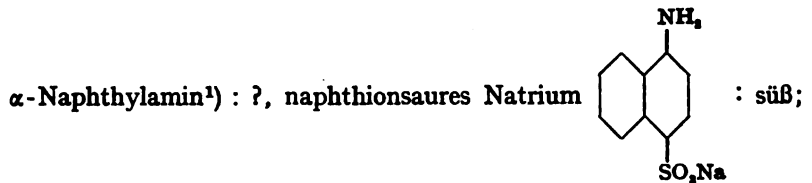
Az-Phenyl-ald-phenyl-aminodihydrophen-  :
triazin

nicht süß, Az-o-, m- und p-Sulfophenyl-ald-phenyl-aminodihydro-
phen-triazin: süß, Az-Phenyl-ald-m-sulfophenyl-aminodihydro-
phen-triazin: bitter, siehe S. 646, 647;

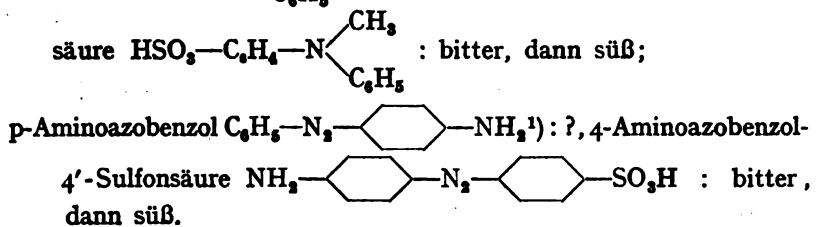
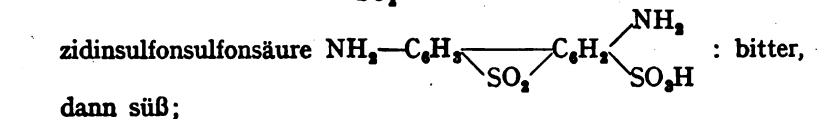
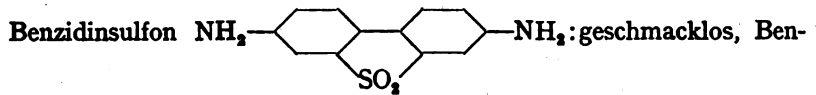
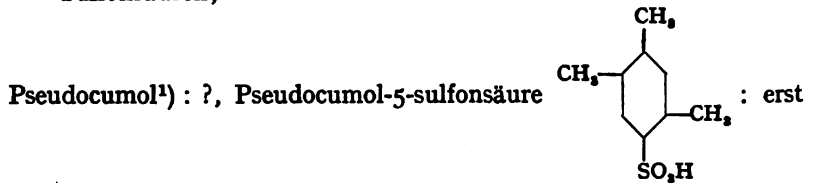
¹⁾ Die Geschmacksangabe bezieht sich gewöhnlich auf das Natriumsalz.

²⁾ Im Tyrosin ist vielleicht der Geschmack der Aminosäure latent. Er wird durch die Sulfurierung geweckt.

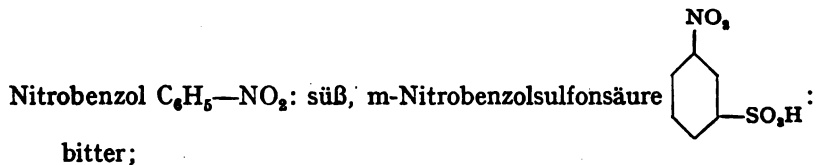
³⁾ Der Geschmack des Körpers ist nicht bekannt. Doch ist er zweifellos nicht süß, sondern bitter oder indifferent.



Phenanthren, Anisol und Anthrachinon¹⁾ geben bitter schmeckende Sulfonsäuren;

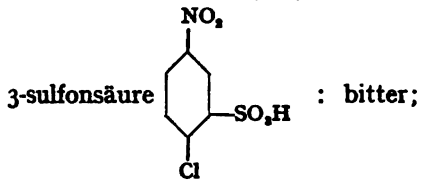


Ein Süßstoff wird durch Sulfurierung geschädigt. Es tritt Vernichtung des Geschmacks oder Verbitterung ein:

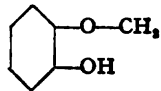


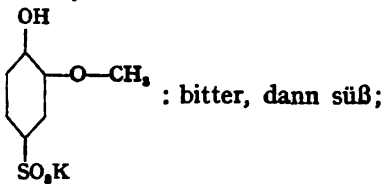
¹⁾ Der Geschmack ist nicht bekannt. Er ist aber zweifellos nicht süß, sondern indifferent oder (in alkoholischer Lösung) bitter.

p-Chlornitrobenzol $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$: süß, 4-Chlor-1-nitrobenzol-

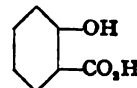


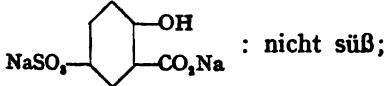
Phenol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$: süßlich, p-phenolsulfonsaures Natrium
 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$: salzig bitter;

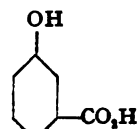
Guajacol  : süß, guajacol-p-sulfonsaures Kalium

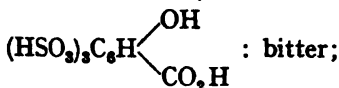


Hydrochinon $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$: süß, Hydrochinon-β-disulfonsäure
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$: nicht süß;

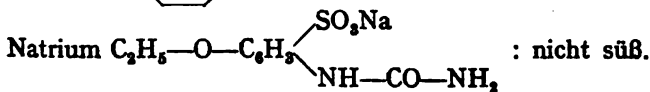
Salicylsäure  : süß, sulfosalicylsaures Natrium¹⁾



m-Oxybenzoësäure  : süßlich, m-Oxybenzoëtrisulfonsäure



Sucrol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$: süß, sucrolsulfonsaures



¹⁾ Die freie Sulfosalicylsäure soll noch süß schmecken, eine Angabe, welche höchst unwahrscheinlich ist, siehe S. 374.

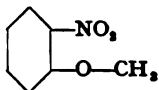
10. Einfluß der Halogene auf den Geschmack.

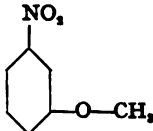
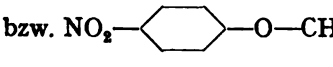
Über den Einfluß der Halogene auf den Geschmack ist bereits S. 71 eingehend berichtet worden.

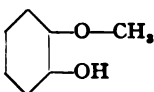
Der Süßgeschmack aromatischer Verbindungen wird durch Halogene im allgemeinen beeinträchtigt, geschwächt, vernichtet oder teilweise oder ganz in bitter umgewandelt. Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung bei den Chlorderivaten und bei den wenigen bekannten Jodverbindungen. Eine Vermehrung des Beobachtungsmaterials dürfte das obige Gesetz bestätigen und das Verhalten der Halogene mit dem der Nitrogruppe augenfällig in Analogie setzen. Den schwächsten verbitternden Einfluß hat das Fluor, den stärksten das Jod. Der 4-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester scheint durch die Überführung in 2-Chlor(Brom, Jod)-4-methylthiazoldicarbonsäureester nur eine stetig zunehmende Beeinträchtigung der Intensität seiner Süßigkeit zu erleiden (S. 460), obgleich genauere Untersuchungen, die sehr wünschenswert sind, wohl auch qualitative Unterschiede aufdecken würden. In der Saccharingruppe tritt aber der Einfluß der Halogene mit großer Deutlichkeit hervor. Fluor, Chlor und Brom geben dem Süßstoff einen bitteren Beischlag; Jodsacchacrin schmeckt rein bitter.

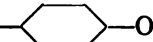
11. Einfluß der Methoxylgruppe auf den Geschmack.

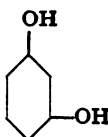
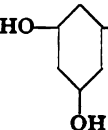
Die Methoxylgruppe beeinträchtigt den Geschmack aromatischer Verbindungen nicht, sondern hat im Gegenteil die Tendenz, geschmacklose Verbindungen in süße umzuwandeln und eine bittere Geschmackskomponente durch eine süße zu ersetzen:

Nitrobenzol $C_6H_5-NO_2$: süß, o-, m- und p-Nitranisol 

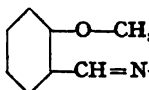
bzw.  bzw.  : süß;

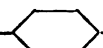
Phenol C_6H_5-OH : süßlich, Guajacol  u. Hydrochinon-

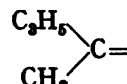
monomethyläther  : süß;


Resorcin  : süß, Phloroglucin-
monomethyläther  : süß;


Benzaldoximacetsäure $C_6H_5-CH=N-O-CH_2-CO_2H$: süß, o-

und p-Anisaldoximacetsäure  und

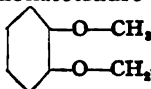
CH_3-O-  $-CH=N-O-CH_2-CO_2H$: süß;

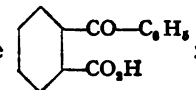
Acetophenonoximacetsäure : bitter,
dann süß; p-Methoxyacetophenonoximacetsäure

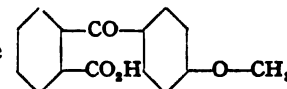
: bitter, dann süß;

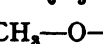
Benzonitril C_6H_5-CN : nicht süß, Anisonitril CH_3-O-  $-CN$:
süß;

Phenoxacetsäure $C_6H_5-O-CH_2-CO_2H$: bitter, Guajacoxacetsäure

: bitter, dann süß;

o-Benzoylbenzoësäure : bitter, dann süß, p-Methoxy-

benzoyl-o-benzoësäure : süß;

Phenylharnstoff $C_6H_5-NH-CO-NH_2$: bitter, p-Methoxyphenyl-
harnstoff CH_3-O- : süß.

An dieser Regel können einige Ausnahmen, die durch besondere Struktur-, vielleicht auch Löslichkeitsverhältnisse zu erklären sind, nichts ändern. p-Oxybenzaldoxim verliert beim Übergang in Vanillinoxim seinen geringen Süßgeschmack, desgl. Acetophenonoxim beim Übergang in p-Methoxyacetophenonoxim. Salicylsäure schmeckt süß, Guajacolcarbonsäure bitter, α -Naphthoylbenzoësäure bitter, dann süß, α -Methoxynaphthoylbenzoësäure bitter.

Der Eintritt einer zweiten Methoxylgruppe in das Molekül kompliziert die Verhältnisse wesentlich. Da es aber nur wenige Geschmacksstoffe dieser Art gibt, so ist eine Besprechung unangebracht.

Über den Einfluß der Äthoxylgruppe auf den Geschmack kann nichts Sicheres gesagt werden. Er ist aber dem des Methoxyls durchaus nicht gleich. p-Äthoxyphenylharnstoff schmeckt zwar noch süß wie das niedere Homologe und 6-Äthoxy-5-nitrochinolin ist süß, während 5-Nitrochinolin selbst bitter ist; aber p-Äthoxybenzonnitril, 2-Äthoxytolyl-5-carbamid und p-Äthoxysaccharin besitzen keinen Süßgeschmack, während Anisonitril, p-Tolylharnstoff und Saccharin diese Qualität haben.

12. Einfluß des Schwefels auf den Geschmack.

Siehe S. 70 und S. 739.

13. Einfluß der Festlegung von Imid- und Hydroxylgruppen auf den Geschmack.

Bei weitem die meisten Süßstoffe enthalten Hydroxylgruppen, die die Ursache des Geschmacks sind, entweder in alkoholischer oder phenolischer Form, oder als Oxim, Carboxyl usw. Der Wasserstoff des Hydroxyls ist leicht reaktionsfähig. Eine andere Klasse von Süßstoffen enthält eine saure Imidgruppe, deren Wasserstoff gleichfalls leicht durch andere Komplexe ersetzt werden kann. Verankert man die NH- oder OH-Gruppe durch eine Reaktion — die stets als ein Anhydrierungsprozeß aufgefaßt werden kann —, dann findet eine durchgreifende Veränderung nicht nur des chemischen, sondern auch des physiologischen Charakters der Verbindung statt: Der Geschmack wird geschwächt, vernichtet oder — häufiger — in bitter umgewandelt. Der Verlust des Geschmacks könnte vielfach auf den der Löslichkeit zurückgeführt werden; denn diese wird im allgemeinen durch den erwähnten Prozeß herabgesetzt oder eingebüßt. Diese Erklärung wird sicher auch in zahlreichen Fällen zutreffen, zumal auch bittere Substanzen durch Entfernung ihres reaktionsfähigen Wasserstoffatoms ihres Geschmacks beraubt werden. Im großen und ganzen aber ist die Änderung der Konstitution die Ursache der Erscheinung¹⁾.

Saccharin ist zurzeit das einzige Imid, an dem diese beobachtet werden kann. Es wird durch jedwede Gruppe, die den Wasserstoff des Imids ersetzt, sei es ein Alkyl oder Aryl usw., geschmacklos.

Außerordentlich zahlreich sind dagegen die Beispiele, welche für das Hydroxyl obige These beweisen. Drei Prozesse, die Ätherbildung, die Esterifizierung und die Amidbildung, liefern das Beweismaterial. Aus der Fülle des Stoffes — siehe die betreffenden Kapitel des speziellen Teils — greife ich nur einige wenige Beispiele heraus.

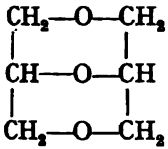
i. Ätherbildung.

Glykol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$: süß, Glykolmonomethyläther



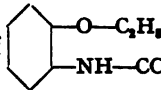
nicht süß; Glycerin $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$: süß; Glycerinäther

¹⁾ Die Ansicht, daß allen Süßstoffen eine Gruppe, welche reaktionsfähigen Wasserstoff enthält, eigen ist, kann leicht als falsch bewiesen werden. Vom Kohlenoxysulfid, welches überhaupt keinen Wasserstoff enthält, abgesehen, ist auch in folgenden Verbindungen der Wasserstoff fest gebunden: Pyrocinchonsäureanhydrid und Methyläthylmaleinsäureanhydrid; Nitrobenzol, Nitrothiophen, o-, m- und p-Nitranisol, o- und p-Chlornitrobenzol, 4-Nitro-2-diazophenol; Anisonitril, p-Tolunitril, Furfurnitril, o-Cyanbenzolsulfochlorid; Isonitrosoacetonmethyläther; Nitromethyläthylisoxazon. Dazu kommen noch Äther und Ester, für die das gleiche gilt.

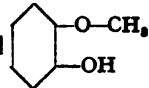


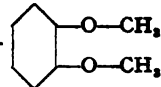
: geschmacklos; Verbindungen der Zuckerarten mit

Aceton sind bitter; o-Oxyphenylharnstoff  : süß,

o-Äthoxyphenylharnstoff  : geschmacklos; Hydro-

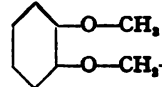
chinon  süß, Hydrochinonmonomethyläther: süß-

lich, Hydrochinondimethyläther: nicht süß; Guajacol  : süß,

Brenzcatechindimethyläther  : nicht süß; Phenol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

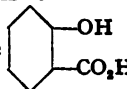
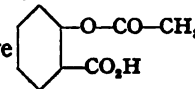
und α -Monochlorhydrin $\text{HO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$: süß, α -Phenoxy-

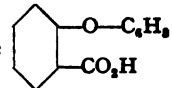
β -oxy- γ -chlorpropan $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{Cl}$: bitter; Gua-

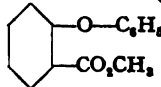
jacol und Glycerin: süß, Guajamar:  : bitter; Phenol und Glykose $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_6$: süß, β -Phenolglykosid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$: bitter.

2. Esterbildung.

Glykose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: süß, Glykosetriacetat $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_9(\text{O}-\text{COCH}_3)_3$:

bitter; Salicylsäure  : süß, Acetylsalicylsäure  :

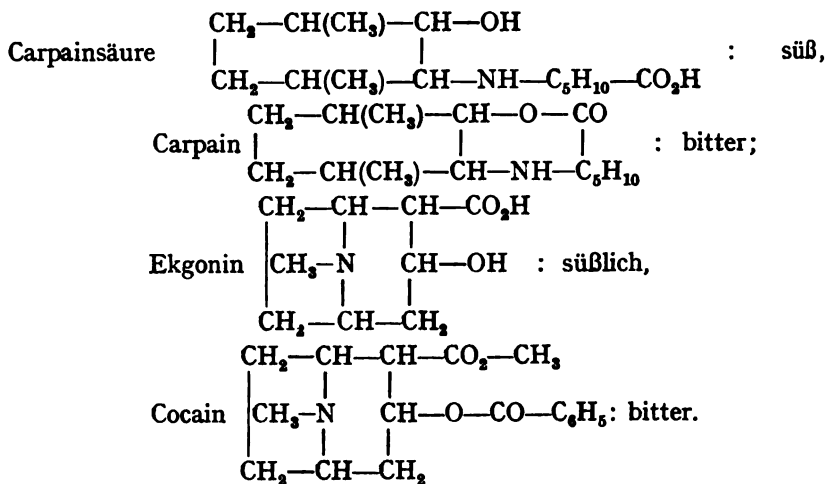
nicht süß; Phenylsalicylsäure  : süßlich, Phenylsalicyl-

säuremethylester  : bitter; β -Dimethylacrylsäure

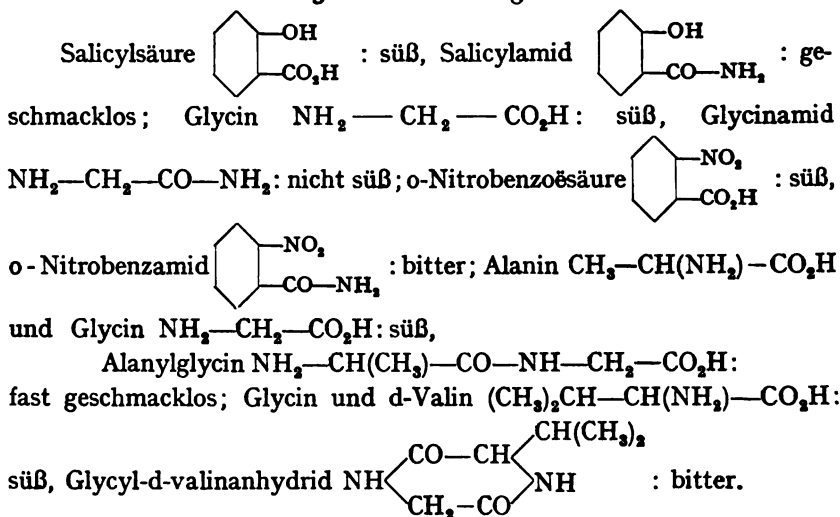
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$: süßlich, dann bitter; β -Dimethylacrylsäureäthyl-

ester $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$: bitter; Salicylsäure und Glycerin: süß

Glykosal  : bitter; Salicylsäure: süß, Salicylid  : geschmacklos.



3. Amidbildung.



14. Einfluß des Molekulargewichts auf den Geschmack.

Es sei auf eine Erscheinung hingewiesen, die dem Beobachter nicht entgehen kann, weil sie sich öfters wiederholt, daß nämlich mit steigendem Molekulargewicht die Angehörigen einer chemischen Familie ihren Geschmack von süß nach bitter hin ändern. Die Betrachtung der zwei- und dreiwertigen Alkohole zeigt sehr deutlich diese Tendenz. Die niedrigen Glieder werden als „süß“ bezeichnet. Dann kommt die Bezeichnung „süßlich“ auf. Dann mischen sich mit weiterer Erhöhung des Molekulargewichts den süßen bereits vereinzelt bittere

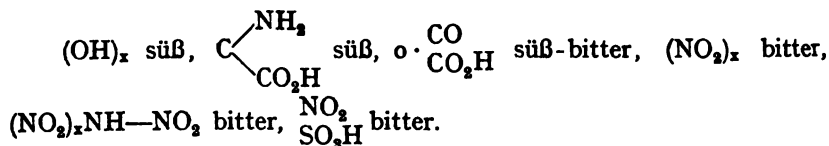
Substanzen bei, und die höchsten Mitglieder schmecken schließlich sämtlich bitter. Besonders instruktiv ist die Tabelle der Glykole: Äthylen- und Trimethylenglykol schmecken süß, Propylenglykol süßlich, Tetramethylenglykol wenig süß, Amylen-, γ -Pentyl-, δ - und *n*-Hexamethylenglykol bitter. Ebenso bei den Trihydroxyverbindungen: Glycerin schmeckt stark süß; Butenyl-, β -Pentenyl- und Amylglycerin sind süß, Isohexylglycerin süßlich, Hexylglycerin süß-bitter, Hexenylglycerin bitterlich-süß, 1, 2, 4-Hexantriol bitter, 1, 2, 4-Trihydroxy-6-heptadien äußerst bitter. Ähnlich bei den Glykosiden: Methylglykosid süß, α -Äthyl-d-glykosid deutlich süß, β -Amylenhydrat-d-glykosid bitter, β -Geraniol-, d-Borneol- und Mentholglykosid bitter; β -Methylglykosid süß oder süß und darauf schwach bitter, β -Äthylglykosid schwach süß, dann bitter, β -Propylglykosid ausgesprochen bitter. Ferner: Phloroglucin süß, Methylphloroglucin süßlich-bitter, Trimethylphloroglucin bitter. Die Erscheinung würde zweifellos noch deutlicher hervortreten, wenn man feinere Strukturverhältnisse berücksichtigen könnte und sich nicht darauf beschränken müßte, nur die größten Charakterzüge des Geschmacksbildes ins Licht zu setzen. Daß sich vielfach mit Erhöhung des Molekulargewichts der Geschmack abschwächt und schließlich verliert, ist nicht verwunderlich, da — von der Minderung der Löslichkeit abgesehen — das Verhältnis der geschmackbildenden Atomkomplexe zum Gesamtmolekül immer ungünstiger wird. Ebensowenig ist es auffallend, daß bei den Polyhydroxyverbindungen das Gesetz nicht in Erscheinung tritt, weil sich der Süßstoffcharakter durch das Wachsen der Hydroxylzahl in ähnlicher Proportion verstärkt, wie das Molekulargewicht steigt.

15. Sapophore Gruppen.

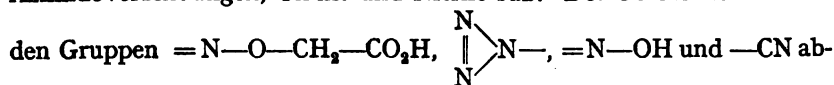
Daß der Geschmack wie Geruch und Farbe von der Konstitution abhängt, wird füglich nicht mehr betritten werden und ist im vorausgegangenen eingehend dargetan worden. Auf dem Gebiet der Farb- und Riechstoffe mußte man sich darauf beschränken, die Ursache der Farbe bzw. des Geruchs zu ergründen, während man auf dem des Geschmacks weiter gehen und sich die Frage nach der Ursache eines ganz bestimmten Geschmacks vorlegen kann. Denn wir können jede Geschmacksnuance in die 4 Kardinalqualitäten auflösen und die Aufgabe dadurch sehr vereinfachen. Ein ähnliches Bemühen im Riech- und Farbstoffgebiet ist aber vorläufig aussichtslos. Die Schwierigkeiten, die der Lösung der Frage entgegenstehen, sind bereits besprochen worden. Wir wissen, daß jede Geschmacksart in jeder chemischen Körperklasse vertreten ist, daß geringfügige Änderungen der Struktur völligen Geschmacksumschlag zur Folge haben können, und daß zahlreiche Verbindungen mehrere Geschmacksqualitäten neben- oder nacheinander aufweisen.

Wir stellen fest: Polyhydroxyverbindungen schmecken süß, α -Aminosäuren süß, *o*-Benzoylbenzoë Säuren süß-bitter, hochnitrierte Körper,

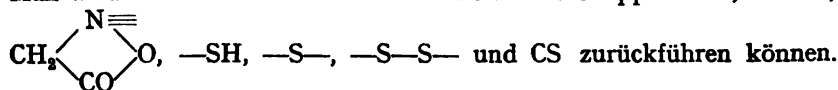
nitrierte Nitramine, Nitrobenzol(naphthalin)sulfonsäuren bitter. Wohl gibt es in den meisten dieser Familien einige Angehörige, die einen abweichenden Geschmack haben. Dieser ist durch spezielle Strukturverhältnisse gegeben, welche sich zum Teil unserer Erkenntnis noch entziehen. Aber dessenungeachtet steht der Grundcharakter des Geschmacks in diesen Familien durchaus fest. Er wird durch die Anwesenheit bestimmter Gruppenbündel im Molekül bedingt:



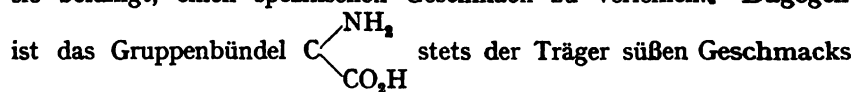
Ferner schmecken viele Repräsentanten der Oximacetsäuren, Azimidoverbindungen, Oxime und Nitrile süß. Der Geschmack ist von



hängig. Tertiäre Amine, Ammoniumbasen und Betaine, Sulphydrate, Sulfide, Disulfide, Thioamide und Thioharnstoffe schmecken bitter. Man wird ihren Geschmack auf die Atome bzw. Gruppen $\text{N}\equiv$, $=\text{N}\equiv$,



Auch in jeder dieser Körperklassen gibt es mehr oder weniger Verbindungen, deren Geschmack von der Norm abweicht. Vielleicht wird man bei Vermehrung des Stoffes die eine oder andere Gruppe (—CN , $=\text{N—OH}$) aus obiger Zusammenstellung entfernen müssen, während man andererseits möglicherweise einige Gruppenbündel (m. NO_2 , o. NO_2) wird einreihen können. Unbedingt muß aber daran festgehalten werden, daß die einzelne NO_2 - oder OH -Gruppe nicht der Träger eines bestimmten Geschmacks ist, sondern nur überhaupt geschmackverleihend („sapophor“) wirkt. Erst durch ihre Vereinigung mit anderen gleich- oder ungleichartigen Gruppen wird sie befähigt, einen spezifischen Geschmack zu verleihen. Dagegen



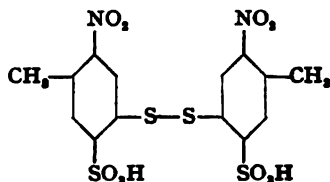
(„dulcigen“). Die Gruppen bzw. Atome —SH , —S— , —S—S— , $=\text{N}\equiv$ sind stets bitterkeitbringend („amarogen“), und schließlich erzeugen die Komplexe $\text{—CO}_2\text{H}$ und $\text{—SO}_3\text{H}$ stets sauren Geschmack („acidogen“).

Viele Verbindungen enthalten mehrere Gruppen bzw. Gruppenbündel, die den Geschmack nach einer bestimmten Richtung zu beeinflussen vermögen. Man sollte a priori annehmen, daß stets eine Vertiefung des Geschmacks eintreten müsse, wenn diese Gruppen gleich

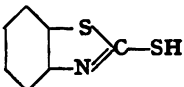
gerichtet sind, d. h. denselben Geschmack zu erzeugen pflegen. In Wirklichkeit ist das auch häufig der Fall. Doch sind Ausnahmen, die nur zum Teil durch Änderung der Löslichkeit erklärt werden können, nicht selten. Das Problem ist also keineswegs als gelöst zu betrachten. Am wichtigsten sind die Fälle, in denen mehrere Bitter- oder Süßigkeit erzeugende Gruppen dem Molekül angehören. Sie verstärken sich, wenn sie gleich gerichtet sind und beeinflussen sich — in mehrfacher Weise — wenn sie verschieden gerichtet sind. Vielfach kann man auch keine bestimmten Gruppen zur Erklärung des Geschmacks heranziehen, sondern muß sich mit der Feststellung begnügen, daß dieser oder jener Körper eine Vereinigung mehrerer Süß- oder Bitterstoffe in sich darstellt.

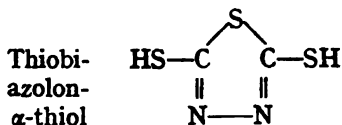
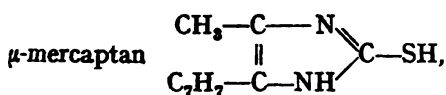
Es ist klar, daß Thiopikrinsäure ausnehmend bitter schmecken muß, weil sie einmal das SH-Radikal, ferner aber das Bündel der 3 Nitrogruppen enthält, somit zwei Bitterkeit hervorrufende Komponenten: Amarin schmeckt als tertiäre Base bitter; Trinitroamarin muß also den Geschmack in erhöhtem Maße besitzen. Disulfide und Nitrosulfon-

säuren sind bitter; also muß die Verbindung

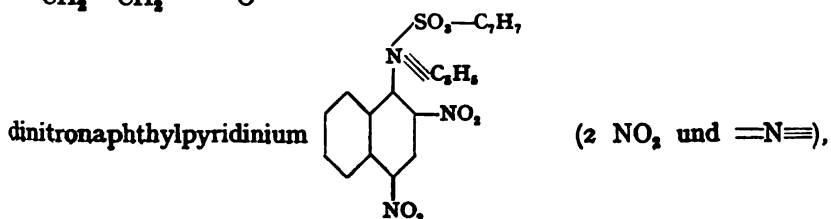
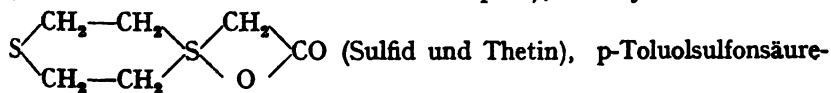


sehr bitter sein. Zahlreiche Alkaloide enthalten zwei tertiäre Stickstoffatome, deren amarogene Wirkung sich addiert. Weitere Beispiele:

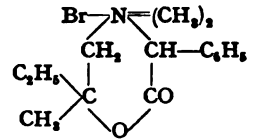
Thiocarbamidothiophenol  Methylbenzylimidazolyl-



(Kombination tertiärer Base mit Mercaptan), Diäthylendisulfidthetin

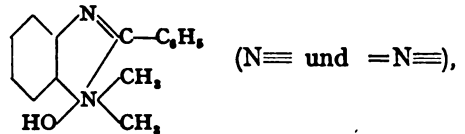


Phenyldimethyl-äthylmethyl-morpholonammiumbromid



(=N≡ und Lacton, das erfahrungsgemäß amarogen wirkt), Benzenyl-

dimethyl-*o*-phenyldiamin

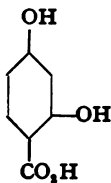


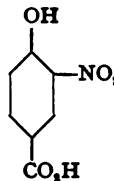
β -Phenolglykosidtetraacetat (Phenolglykosid und Ester, beides Bitterstoffe), Tetraacetylzuckersäureester (Kombination zweier Ester), Chloral-

thiobenzamid $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH-CO-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (Kombination von Chloral und Thioamid, zweier Bitterstoffe).

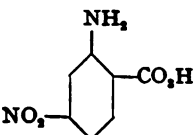
Weniger zahlreich sind die Beispiele, in denen zwei dulcigene Gruppen ihre Wirkung vereinigen. *d*-Glykosaminsäure

$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ ist eine Vereinigung einer α -Aminosäure mit einem hydroxylreichen Körper,

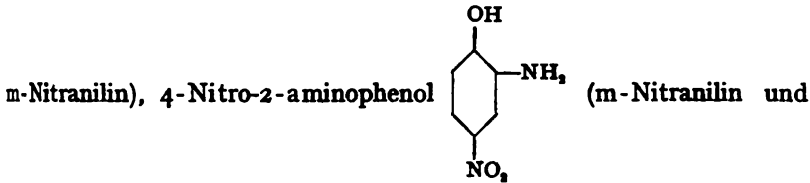
Resorcylsäure  von Resorcin und Salicylsäure, also zweier

Süßstoffe; 2-Nitro-3-oxybenzoesäure  ist eine Kombination

dreier Süßstoffe: *o*-Nitrophenol, *o*-Nitrobenzoesäure, *m*-Oxybenzoesäure. Ähnlich verhält es sich mit 4-Nitro-2-aminobenzoësäure

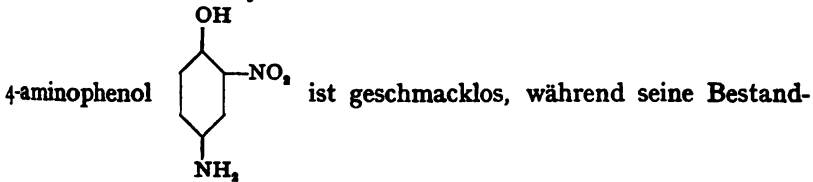
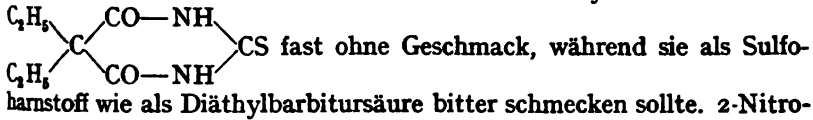
 (Anthransäure und *m*-Nitranilin), 6-Nitro-2-amino-

benzoësäure  (*o*-Nitrobenzoesäure, Anthranilsäure und



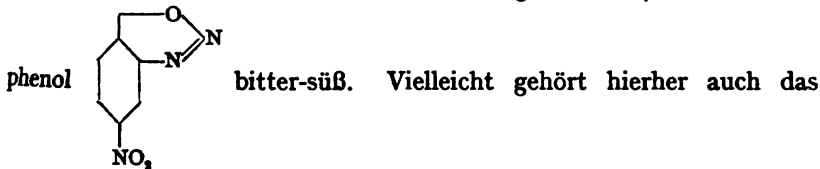
p-Nitrophenol).

Relativ oft kann man beobachten, daß eine Vereinigung mehrerer gleichartiger Geschmacksstoffe in einem Molekül nicht die zu erwartende Verstärkung des Geschmacks zur Folge hat, sondern Vernichtung desselben. So ist z. B. die wasserlösliche C-Diäthylthiobarbitursäure

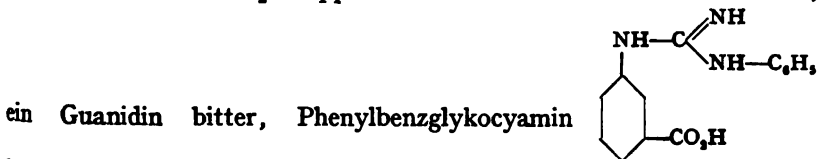


teile, o-Nitrophenol und m-Nitranilin, starke Süßstoffe sind. Möglicherweise liegt hier ein intermolekularer Vorgang vor, den man der Interferenz des Lichtes vergleichen könnte.

Betrachten wir nun die Verbindungen, in denen verschiedenartig wirkende Gruppen, dulcigene und amarogene, gleichzeitig vorkommen und in Wettstreit treten. Da wir den Einfluß der Isomerie noch nicht beurteilen können, so ist es unmöglich, den Geschmack einer derartigen Substanz mit Sicherheit vorauszusagen. Es können beide Geschmacksqualitäten nebeneinander bestehen bleiben: 4-Nitrophenol schmeckt süß, eine Diazoverbindung bitter, 4-Nitro-2-diazo-

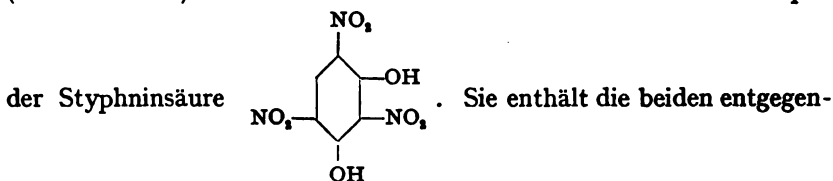


Dioxydiphenylsulfon $C_{12}H_{10}SO_4$, das bitter und darauf süß schmeckt. Es verdankt den letzteren Geschmack den Hydroxylen, den ersteren wahrscheinlich der SO_2 -Gruppe. m-Aminobenzoësäure schmeckt süß,

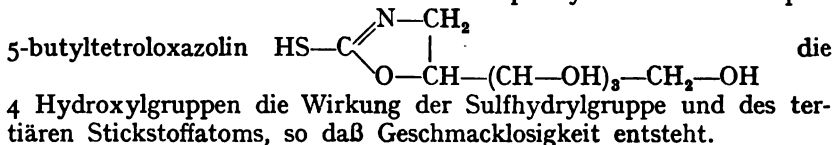


bitter, dann süßlich.

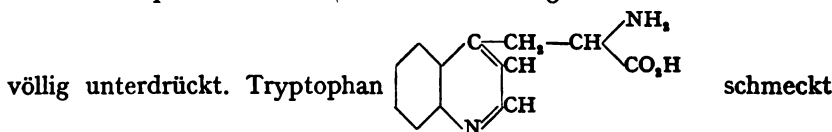
Es kann ferner eine intermolekulare Geschmackskompensation (-neutralisation) stattfinden. Sehr charakteristisch ist das Beispiel

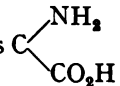


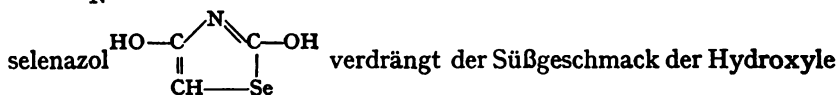
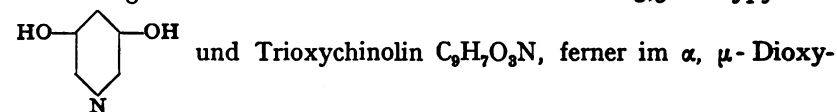
gesetzten wirkenden Gruppenbündel $(NO_2)_3$ und $(OH)_2$, deren Vereinigung den eigenartigen adstringierenden Geschmack hervorbringt, dem sie ihren Namen verdankt. In ähnlicher Weise paralisieren im 2-Mercapto-



Am häufigsten tritt aber der Fall ein, daß im Wettstreit der beiden Geschmacksqualitäten die eine die Oberhand gewinnt und die andere

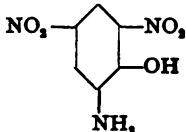


süß, weil die dulcigene Kraft des Komplexes  stärker ist als die amarogene des tertiären Stickstoffatoms. Im 3,5-Dioxy-



den Bittergeschmack, der vom N-Atom erzeugt wird, im 1-Erythrodiacetamid $HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(NH-CO-CH_3)_2$ und Analogen (S. 242) den der Acetamidkomplexe. Im Äthylenchlorosulfid bekämpft die süß schmeckende dealiphatische Halogenverbindung mit Erfolg die Bitterkeit der Sulfide. Andererseits schmeckt Monobenzoylglycerin bitter, trotz zweier OH-Gruppen, weil die Bitterkeit des Esters den Süßgeschmack der Hydroxyle zu verdrängen vermag. Verbindungen von Zuckerarten mit aromatischen Basen schmecken stets bitter (Übergewicht von N über $(OH)_x$). Guanylguanidinglykose schmeckt bitter. Sehr häufig vermögen 1 oder 2 Nitrogruppen den Süßgeschmack mehrerer Hydroxyle zu unterdrücken, so im Nitrophenol, im Dinitroresorcin und Dinitrohydrochinon, oder Süßstoffe

in Bitterstoffe zu verwandeln (Nitrosaccharin, Nitrosalicylsäure usw)¹⁾.

Pikraminsäure  ist eine Vereinigung dreier Süßstoffe

(o-Nitrophenol, m-Nitranilin und 4-Nitro-2-aminophenol) und zweier Bitterstoffe (m-Dinitrobenzol und 1,3,4-Dinitrophenol), deren Geschmack durchdringt.

Geschmack organischer Salze und Doppelsalze²⁾.

Organische Salze und Doppelsalze zeigen keinen Mischgeschmack, sondern den Geschmack der Komponenten getrennt, neben- oder nacheinander. Möglicherweise sind die Salze beim Schmecken dissoziiert. Resorcin-Hexamethylentetramin schmeckt süß wie seine Bestandteile, Chinin-Saccharin erst süß, dann bitter, guajacolsulfonsaures Chinin bitter und sauer, Antipyrinsalicylat erst süß, dann bitter, Theobromin-Natriumformiat salzig-bitter, Furfurinsulfat sauer und bitter, Furfurinperchlorat salzig und bitter, Magnesiumsalicylat süß-bitterlich. Wenn der Geschmack des einen Bestandteils nicht sehr stark ist, kann er natürlich von dem des anderen verdeckt werden. Deshalb schmecken 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin-Natriumsalicylat, Theobromin-natrium-Natriumsalicylat und Phenokollsalicylat süß, während im Urotropintriborat der schwache Süßgeschmack der Base nicht mehr zur Geltung kommt. In der Doppelverbindung von 2 Mol. Jodoform und 1 Mol. Tetramethylammonjodid unterdrückt der Süßgeschmack des Jodoforms den Bittergeschmack der Ammoniumbase.

Süßer und bitterer Geschmack von Salzen hängt nur dann von der Säure ab, wenn diese einen Eigengeschmack hat.

Salzgeschmack findet sich bei Metallsalzen organischer Säuren nicht allzu oft.

¹⁾ Conf. S. 102.

²⁾ Conf. S. 59ff. u. 298, 384.

Spezieller Teil.

Die Aufgabe des speziellen Teils ist eine dreifache. Er soll in möglichster Vollständigkeit alle Substanzen verzeichnen, deren Geschmack geprüft worden ist; er soll zweitens die Gesetzmäßigkeiten hervorheben, welche zwischen Konstitution und Geschmack bestehen, und drittens Angaben über Formel, Literatur und Darstellung der geprüften Verbindungen bringen.

Die Geschmacksbezeichnungen haben, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben wurde, oft ein subjektives Gepräge. Wir geben sie nach der Literatur — z. T. wörtlich — oder nach eigenen Versuchen wieder und führen auch die Tast- und Temperaturangaben an, um nicht die Charakteristik der Kostempfindung zu verwischen. Dem ungeschulten Beobachter fällt es oft schwer, Geschmacks- und Gefühlsempfindungen auseinanderzuhalten. Auch die geschmacklosen Substanzen wurden registriert, um späteren Forschern unnütze Kostversuche zu ersparen.

Niemals möge man vergessen, daß viele Regeln — je nach der Menge des vorliegenden Beobachtungsmaterials und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß uns nur die gröberen Beziehungen zwischen Struktur und physiologischem Verhalten vorderhand bekannt sind — nur bedingte Gültigkeit haben und mehr oder weniger von Ausnahmen durchbrochen werden.

Um das Buch von der Quellenliteratur einigermaßen unabhängig zu machen und dem Nichtchemiker seine Benutzung zu erleichtern, wurden bei allen Substanzen die Konstitutionsformeln nebst der Literatur und bei den meisten — speziell den süß schmeckenden oder theoretisch wichtigen — das beste Darstellungsverfahren angegeben. Hier war Beschränkung nötig, um den Umfang nicht zu sehr anschwellen zu lassen und die Übersichtlichkeit nicht zu gefährden. Eine gewisse Willkür war unvermeidlich; doch hoffe ich, daß man weder wesentliche Lücken noch zwecklose Angaben finden wird. Die praktisch wichtigen Süßstoffe wurden mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur in einem Anhang ausführlich behandelt, weil ihre Beschreibung im Hauptteil den Text zu sehr zerrissen hätte.

Wir zerlegen das Material in folgende Gruppen: Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, hydroxylhaltige Geschmacksstoffe (Alkohole, Phenole, Oxime, Carbon- und Sulfonsäuren). Dann folgen Äther (Acetale), Ester (Lactone), dann die großen Gruppen der Amine, Ammo-

niumbasen (Betaine) und Aminosäuren (Carbon- und Sulfonsäuren) nebst ihren Derivaten (Säureamide, Urethane, Harnstoffe, Sulfamide, Sulfinide), dann Nitrile, Azoverbindungen, schwefelhaltige Körper und schließlich alle anderen, deren Einreihung in obiges System unmöglich oder deren Konstitution nicht bekannt ist. Die Einteilung wird durch theoretische und praktische Erwägungen gleicherweise gegeben. Sie läßt das physiologische Verhalten der Substanzen scharf hervortreten, wird ihrem chemischen Charakter gerecht und ist übersichtlich.

*Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten wurden durch fetten Druck hervorgehoben, süß schmeckende Verbindungen gesperrt, geschmacklose Substanzen und Angaben über Tast- und Temperaturempfindung kursiv gedruckt. Die von mir gekosteten Körper wurden durch einen * charakterisiert.*

I. Halogenverbindungen.

Dieses Kapitel umfaßt Substanzen, in denen das Halogen für den Geschmack von bestimmender Bedeutung ist. Sie gehören ausnahmslos der Fettreihe, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Estern usw. an. Da sie zum großen Teil sehr flüchtig sind, so wird ihr Geschmack schon beim Einatmen vom Beobachter gemerkt, während der aromatischer Kohlenwasserstoffe sich wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit leichter der Wahrnehmung entzieht. Eine weitere Erklärung dafür, daß so viele dieser Halogenverbindungen gekostet wurden, ergibt sich durch die Tatsachen, daß sie zu den einfachsten, am längsten bekannten und deshalb am besten erforschten der organischen Chemie gehören, und daß sie zum Teil medizinische Anwendung finden. Confer das Kapitel über den Einfluß der Halogene auf den Geschmack, S. 71.

Literatur.

Außerhalb der Fachzeitschriften finden sich besonders Angaben über den Geschmack der Halogenverbindungen in

Hermann Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie, 1854, Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

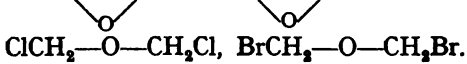
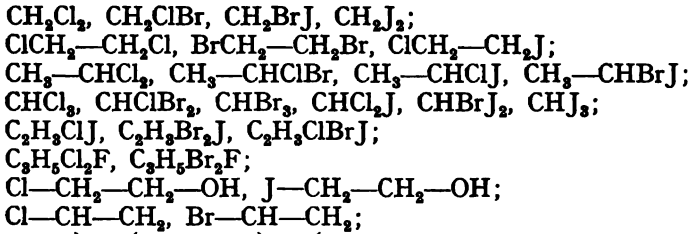
Hermann von Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie, nach dem Tode des Verfassers fortgesetzt von Carl Hell und Carl Haeußermann, 1871—1895, Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

Ernst Schmidt, Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, fünfte Auflage, 1910, Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

Geschmack.

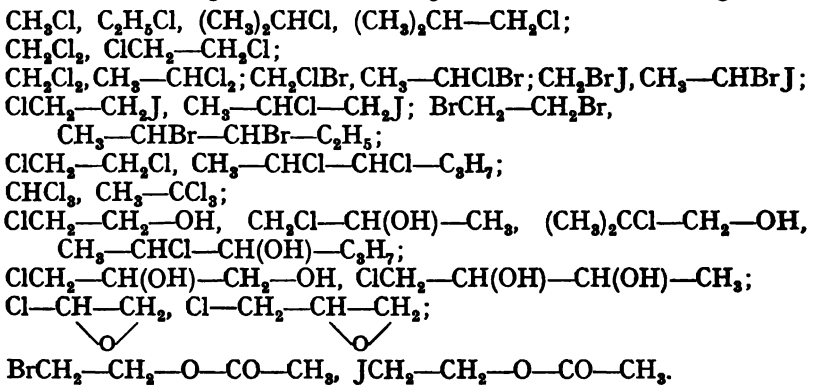
Das Kapitel enthält ein recht beträchtliches Beobachtungsmaterial. Es liefert zahlreiche klassische Beispiele für die Analogie und Homologie des Geschmacks und einige für den Einfluß der Isomerie auf ihn.

Die Halogene können vielfach einander vertreten, ohne eine Geschmacksänderung hervorzubringen. So zeigt sich z. B. die Analogie in den Reihen:



Alle diese Verbindungen schmecken süß.

Die Homologie tritt in folgenden Reihen zutage:



Wenn isomere Verbindungen als gleichschmeckend beschrieben werden, so dürften öfters ungenaue Angaben oder Irrtümer vorliegen. Eine vergleichende Prüfung ein und desselben Forschers wird meist gewisse Verschiedenheiten des Geschmacks ergeben. 2,3-Dibrompropylen schmeckt süßlich, 1,3-Dibrompropylen stechend; α -Bromallylnitrat süßlich, β -Bromallylnitrat süßlich stechend; Dichlormethylacetat süß, lauchartig, dann brennend, Dichloräthylformiat aromatisch brennend.

Bei einem Überblick über das gesamte Material fällt in die Augen, daß bei den niederen Gliedern der süße Geschmack fast ausnahmslos vorherrscht. Er löst sich bei den höchstmolekularen in Tastempfindungen auf oder schlägt auch in bitter um. Conf. S. 116.

Der Eintritt von viel Chlor erzeugt in zahlreichen Fällen süßen Geschmack. Es schmecken süß:

Tetrachloräthan (S. 132), Tetrachlorpropan (S. 132), Tetrachloräther (S. 136), Pentachloräther (S. 136), Perchlorvinyläther (S. 136), Milchsäuretetrachloräthylsäureäthylester (S. 138), Oxaminsäureperchloräthylester (S. 138), Tetrachloräthyldisulfid (S. 139), Perchloraceton (S. 139), Chlorcarbäthamid (S. 140), Perchlorcyanpropionamid (S. 140).

1. Halogenkohlenwasserstoffe.

Darstellungsmethoden.

Die Darstellung aliphatischer Halogenkohlenwasserstoffe ist so bekannt, daß man auf detaillierte Angaben verzichten darf. Man kann direkt Kohlenwasserstoffe ev. bei Gegenwart von Jod oder Antimonpentachlorid chlorieren oder sie bromieren, oder man lagert an einen eine Doppelbindung enthaltenden Körper Halogen oder Halogenwasserstoff an. Von Alkoholen, Glykolen usw. ausgehend, ersetzt man das Hydroxyl durch Chlor durch Behandlung mit Salzsäuregas (bei Gegenwart von Zinkchlorid), durch Brom mittels Bromwasserstoffsäure oder Phosphor-pentabromid oder Kaliumbromid und Schwefelsäure, durch Jod mittelst Jod und amorphem Phosphor. In Aldehyden oder Ketonen verdrängt man den Sauerstoff durch Halogen mittels Phosphor-pentachlorid, Phosphor-trichloridbromid, Phosphor-pentabromid usw. Von mehrfach halogenisierten Verbindungen gelangt man zu niedrigeren durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder durch Reduktion. Chloride führt man durch Natrium- oder Calciumjodid in Jodide über, Dialkylsulfate mit Jodalkalien in Alkyljodide usw.

Zweckmäßig abgeänderte Verfahren führen auch zu gemischt halogenisierten Substanzen.

Geschmack.

Monohalogenverbindungen: Die niederen Glieder schmecken süßlich. Mit steigendem Molekulargewicht tritt der Geschmack zurück, die Tastempfindung hervor. Die letzten Glieder der Reihe sind geschmacklos. Bromide und Jodide rufen brennende, scharfe, beißende Empfindung hervor. Ähnlich verhalten sich Verbindungen mit einer Doppelbindung (Allylfluorid, Allyljodid, Propargyljodid, Chlorhexylen).

Dihalogenverbindungen: Der süße Geschmack herrscht in ausgeprägter Form. Ein spezifischer Einfluß der verschiedenen Halogene ist nicht zu erkennen; denn selbst die Jodide sind noch süß. Derselbe Geschmack dringt noch in die Pentan- und Hexanreihe hinein und wird mehrfach auch durch eine Doppelbindung nicht beeinflusst.

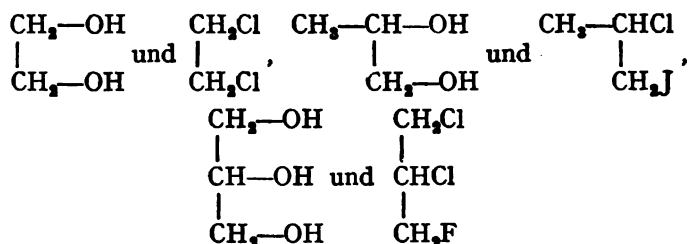
Trihalogenverbindungen: Auch hier hat der Süßgeschmack noch das Übergewicht. Er liegt bei den niederen Gliedern rein vor, ist aber bei den höheren schon mit Tastempfindungen (brennend, scharf usw.) vereinigt.

Polyhalogenverbindungen: Ein Abflauen des süßen Geschmacks ist unverkennbar. Nur die Polychlorverbindungen sind noch süß. Die wenigen bromreichen Substanzen sind es nicht mehr. Tastempfindungen treten in den Vordergrund.

Die bislang bekannten Kohlenwasserstoffe mit mehreren verschiedenartigen Halogenatomen schmecken ohne jede Ausnahme süß: Methylenchlorobromid (S. 129), Chlordibrommethan (S. 130), Äthylidenchlorobromid (S. 129), Trichlorbromäthan (S. 132), β -Chlorpropylenbromid

(S. 131), Dichlorjodmethan (S. 130), Äthylenchlorojodid (S. 129), Äthylidenchlorojodid (S. 129), Propylenchlorojodid (S. 130), 1,1-Dichlor-2-jodäthan (S. 131), Methylenbromojodid (S. 129), Dibromjodmethan (S. 130), Äthylidenbromojodid (S. 129), Jodäthylenbromid (S. 131), Jodäthylenchlorobromid (S. 131), 1-Fluor-2,3-dichlorpropan (S. 131), 1-Fluor-2,3-dibrompropan (S. 131).

In den einfacheren Glykolen und Glycerinen kann man sämtliche Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzen, ohne den süßen Geschmack der Ausgangskörper zu ändern; z. B. schmecken süß:



Methylchlorid, CH_3Cl (Fehling, IV, 401), süßlich. Darstellung durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink.

Äthylfluorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (Kolbe, I, 191), löffelkrautartig.

Äthylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (Fehling, I, 126), süßlich gewürzhaft. Darstellung aus Alkohol durch Einwirkung von Salzsäuregas und Chlorzink.

Äthylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Fehling, I, 124), brennend.

Propylfluorid, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{F}$ (M. Meslans, A. ch. [7] I, 363), erst süß, dann brennend. Darstellung aus mol. Mengen Fluorsilber und Propyljodid (-bromid, -chlorid).

Isopropylfluorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CHF}$ (M. Meslans, A. ch. [7] I, 371), erst süß, dann brennend. Darstellung aus Fluorsilber und Isopropyljodid.

Isopropylchlorid, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$ (Kolbe, I, 1016), süßlich.

Trimethylenchlorid, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CHCl} \end{array}$ (G. Gustavson, J. pr.

N. F. 43, 396), süßlich.

Der Verfasser gibt süßlichen Geruch an; doch liegt zweifellos eine Geschmacksempfindung vor.

Allylfluorid, $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{F}$ (M. Meslans, A. ch. [7] I, 374, 377), süß und brennend. Aus 1 Mol. trockenem Allyljodid und 2 Mol. Fluorsilber.

Allyljodid, $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{J}$ (Fehling, I, 314), brennend.

Propargylbromid, $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{Br}$ (L. Henry, Bl. B. [2] 37, 404), brennend.

Propargyljodid, $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{J}$ (L. Henry, B. 17, 1132), bitter, stechend und brennend.

Isobutylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (J. Pierre und E. Puchot, A. 163, 276). „Sein Dampf bringt im Mund einen etwas süßlichen Geschmack hervor“.

Isoamylbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ (Fehling, I, 428), scharf.

Isoamyljodid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{J}$ (cf. E. Frankland, A. 74, 43), scharf beißend.

n-Hexylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (L. Henry, Bl. B. 1905, 165; C. 1905, II, 214), stechend.

Im Chemischen Zentralblatt ist „piquant“ fälschlich mit „anregend“ übersetzt.

Chlorhexylen, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (L. Henry, C. r. 97, 263), scharf.

Myricylchlorid, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{Cl}$ (L. v. Pieverling, A. 183, 348), geschmacklos.

Myricyljodid, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{J}$ (L. v. Pieverling, A. 183, 346), geschmacklos.

Methylenchlorid, CH_2Cl_2 (A. Butlerow, J. 1869, 119), süßlich. Darstellung durch Reduktion von Chloroform mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung.

Methylenchlorobromid, CH_2ClBr (L. Henry, C. r. 101, 599), süßlich, stechend („piquant“). Aus Brom und Methylenchlorojodid.

Methylenbromojodid, CH_2BrJ (L. Henry, C. r. 101, 599), süßlich-bitter. Entsteht durch Einwirkung von Bromjod auf Methylenjodid.

Methylenjodid, CH_2J_2 (A. Butlerow, A. 107, 110; J. 1858, 420), süß. Entsteht durch Reduktion von Jodoform mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure.

Äthylenchlorid, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (Fehling, I, 154), süßlich brennend. Darstellung durch Einwirkung von Chlor auf Äthylen.

Äthylenbromid, $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ (Fehling, I, 153), süßlich. Man leitet Äthylengas in Brom.

Äthylenchlorojodid, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{J}$ (M. Simpson, A. 125, 102; 127, 372), süß. Man leitet Äthylen in eine wässrige Lösung von Chlorjod.

Äthylidenchlorid, $\text{CH}_2=\text{CHCl}_2$ (Schmidt, I, 187; A. Geuther, A. 105, 324; V. Regnault, A. 33, 314), süßlich (S.); süßlich ätherisch, dem Chloroform täuschend ähnlich (G.); süß und zugleich pfefferartig. Darstellung durch Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid.

Äthylidenchlorobromid, 1,1-Chlorbromäthan, $\text{CH}_2=\text{CHClBr}$ (W. Städel, B. 11, 1739; W. Städel und J. Denzel, A. 195, 193), süßlich. Durch Einwirkung von Brom auf Äthylchlorid im Sonnenlicht.

Äthylidenchlorojodid, $\text{CH}_2=\text{CHClJ}$ (M. Simpson, P. Ch. S. 27, 424), süß. Aus Äthylidenchlorid mit Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstofflösung.

Äthylidenbromojodid, $\text{CH}_2=\text{CHBrJ}$ (M. Simpson, P. Ch. S. 27, 424), süß. Man schüttelt Äthylidenjodid mit schwacher Bromjodlösung.

1,2-Dichloräthylen, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (M. Berthelot und Jungfleisch, A. Spl. 7, 253; C. r. 69, 543). Der Dampf schmeckt süßlich. Man läßt Acetylen auf Antimonpentachlorid einwirken.

Propylenchlorojodid, 2-Chlor-1-jodpropan, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{J}$ (M. Simpson, A. 127, 372), süß. Darstellung aus Propylen und wässriger Chlorjodlösung.

1,3-Dichlorpropylen, β -Epidichlorhydrin, $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (W. Hartenstein, J. pr. N. F. 7, 310), *angenehm süß, schwach stechend*. Aus Dichlorhydrin und Phosphorsäureanhydrid.

3-Chlor-1-jodpropylen, β -Chlorallyljodid, $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$ (P. van Romburgh, R. 1, 237), *sehr scharf*.

1,3-Dibrompropylen, β -Epibromhydrin, $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ (W. Hartenstein, J. pr. N. F. 7, 310), *brennend*.

2,3-Dibrompropylen, Allylendibromid, $\text{CHBr}=\text{CBr}-\text{CH}_3$ (A. Oppenheim, A. 122, 124; G. Borsche und R. Fittig, A. 133, 121), süßlich (O.); süß (B. und F.). Man leitet Allylen in Brom ein.

2,3-Dibrompentan, $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}_2\text{H}_5$ (G. Wagner und A. Saytzeff, A. 179, 307), süßlich. Aus s-Methyläthyläthylen und Brom.

2,3-Dichlorhexan, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{C}_3\text{H}_7$ (L. Henry, C. r. 97, 262), bitter und süßlich. Darstellung aus Hexylenoxyd mit Phosphor-pentachlorid.

Dibromhexin, Dibromdiallyl, $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$ (L. Henry, J. pr. N. F. 8, 58), bitter *brennend (stechend)*.

Fluoroform, CHF_3 (M. Meslans, A. ch. [7] 1, 395, 402), brennend.

Chloroform, CHCl_3 (Kolbe, I, 589; W. Sternberg, Ztschr. f. Psychol. und Physiol. d. Sinnesorg. 1905, 272), schmeckt 40 mal süßer als Rohrzucker. Darstellung durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol oder Aceton, durch Elektrolyse von Kaliumchlorid in verdünntem Alkohol, durch Zersetzung von Chloral mit Natronlauge.

Chlordibrommethan, CHClBr_2 (S. Levy und K. Jedlička, B. 20, 2319), süßlich. Man behandelt Dichlortetrabromaceton mit Baryt.

Die Autoren bezeichnen irrtümlich den Geruch als süßlich!

Bromoform, CHBr_3 (Kolbe, I, 601), süßlich, *nachher brennend*. Durch Einwirkung von Bromkalk auf Alkohol, durch Elektrolyse von Kaliumbromid in verdünntem Alkohol.

Dichlorjodmethan, CHCl_2J (A. Borodine, A. 126, 239). Der Geschmack erinnert an den des Chloroforms, ist also süßlich. Darstellung durch Destillation von Jodoform mit Sublimat oder aus Methylchlorid mit Bromjod bei 110—180°.

Dibromjodmethan, CHBr_2J (Kolbe, I, 606; A. Bouchardat, A. 22, 233), *süß stechend*. Aus Jodoform und Brom.

Die Einheilichkeit der Verbindung ist nicht sichergestellt!

Jodoform, CHJ_3 (Kolbe, I, 603; Schmidt, I, 180), süßlich *aromatisch* (K.); in alkoholischer Lösung *unangenehm süßlich* (S.).

Darstellung durch Einwirkung von Jod auf Alkohol bei Gegenwart von Alkalien, durch Elektrolyse einer Lösung von Jodkalium, Soda und Alkohol im Kohlensäurestrom.

Tetramethylammonjodid - Jodoform $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 2 \text{CH}_3\text{J}$, (C. Stahlschmidt, P. 119, 421), süß. Man läßt Jodstickstoff auf Methyljodid und Ammoniak einwirken; entsteht auch direkt aus den Bestandteilen.

Der bittere Geschmack der Ammoniumverbindung (siehe diese S. 543) wird durch den süßen des Jodoforms, dessen Menge im Molekül weit überwiegt, völlig unterdrückt.

Von analogen Additionsprodukten (A. Einhorn und A. Prettnner, A. 334, 224, 229, 230) wird kein Geschmack angegeben.

Methylchloroform, α -Trichloräthylen, $\text{CH}_3\text{—CCl}_2$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl. 1906, 234), süß. Entsteht beim Chlorieren von Äthylchlorid.

Dichlorbromäthan, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ (H. Lescoeur, Bl. [2] 29, 485), angenehm. Entsteht beim Chlorieren von Äthylbromid.

1,1-Dichlor-2-jodäthan, $\text{CH}_2\text{J—CHCl}_2$ (L. Henry, C. r. 98, 518), süß und stechend. Darstellung aus Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ und Chlorjod Jodäthylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{J}$ (M. Simpson, Chem. N. 29, 53), süß scharf. Aus Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ mit Bromjodlösung.

Jodäthylenchlorobromid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClBrJ}$ (L. Henry, C. r. 98, 680), süß und brennend. Man schüttelt Bromäthylen mehrere Tage mit Bromjodlösung.

1-Fluor-2,3-dichlorpropan, Dichlorfluorhydrin,



(M. Meslans, C. r. 114, 764; A. ch. [7] 1, 382), süß. Aus Allylfluorid durch Einwirkung von Chlor.

1-Fluor-2,3-dibrompropan, Dibromfluorhydrin,



(M. Meslans, C. r. 114, 763; A. ch. [7] 1, 385), süß und brennend Darstellung durch Einwirkung von Brom auf Allylfluorid.

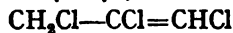
2-Chlor-1,2-dibrompropan, β -Chlorpropylenbromid,



(C. Friedel, A. 112, 236), süß. Darstellung aus Brom und β -Chlorpropylen.

α -Trichlorpropylen, $\text{CH}_3\text{—CCl=CCl}_2$ (?), (G. Borsche und R. Fittig, A. 133, 117), sehr süß und zugleich brennend. Darstellung aus Tetrachlorpropan $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CHCl}_2$ mit alkoholischem Kali.

β - (1, 2, 3 oder α , β , γ -)Trichlorpropylen,



(W. Pfeffer und R. Fittig, A. 135, 361), brennend süß. Darstellung aus Tetrachlorpropan $\text{CH}_2\text{Cl—CCl}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ mit alkoholischem Kali.

l. c. steht irrtümlich „brennend heiß“.

1, 2, 3- oder α , β , γ -Tribrompropylen, Propargyltribromid,



(L. Henry, Bl. B. [2] 37, 405), sehr stechend.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 (W. Sternberg, Geschmack und Geruch, 1906, S. 17; Darst. O. Wallach. A. 275, 149), süßlich. Man löst 1 ccm Aceton in 1 l Wasser, versetzt mit 100—150 ccm Natronlauge und schüttelt mit 5 ccm Brom.

1, 1, 2, 2-Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ (M. Berthelot und Jungfleisch, A. Spl. 7, 254; C. r. 69, 544; E. Paterno und G. Pisati, J. 1871, 508), chloroformartig (B. und J.); anfangs süß, dann brennend und unangenehm. Darstellung aus Acetylen mit Phosphorpentachlorid.

1, 1, 1-Trichlor-2-bromäthan, $\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Br}$ (L. Henry, C. r. 98, 370), süßlich stechend. Aus $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ oder $\text{CClBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ mit Antimonpentachlorid.

1, 1, 2, 2-Tetrabromäthan, Acetylentetrabromid, $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ (E. Bourgoïn, C. r. 79, 1497), fast geschmacklos.

Perbromäthylen, $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$ (R. Holland, A. 240, 237) brennend.

1, 1, 2, 3-Tetrachlorpropan, β -Tetrachloglycid,

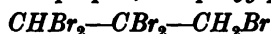


(W. Hartenstein, J. pr. N. F. 7, 313), süß, dann brennend. Darstellung aus β -Epidichlorhydrin oder Allylidenchlorid mit Chlor.

Dipropargyltetrabromid, $\text{CHBr}=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{CHBr}$ (L. Henry, J. pr. N. F. 8, 63; B. 6, 959), bitter und scharf. Darstellung aus Dipropargyl und Brom.

Pentachloräthan, Trichloräthylidenchlorid, $\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$ (J. Pierre, J. 1847/48, 686; L. Henry, B. 4, 102), brennend süß (P.); bitter-süßlich (H.). Darstellung aus Chloral mit Phosphorpentachlorid.

1, 2, 2, 3, 3-Pentabrompropan, Propargylpentabromid,



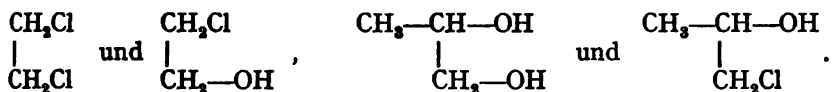
(L. Henry, Bl. B. [2] 37, 406), schwach stechend.

Dipropargyloctobromid, $\text{CHBr}_2-\text{CBr}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CBr}_2-\text{CHBr}_2$ (L. Henry, B. 7, 21), geschmacklos.

2. Halogenalkohole und -glykole.

Der Geschmack aliphatischer Alkohole wird durch den Eintritt von Halogen in wesentlichster Weise beeinflusst bzw. erst hervorgerufen, so daß ihre Behandlung an dieser Stelle notwendig erscheint. Glykole werden wir hier aber nur registrieren und ausführlich erst im dritten Kapitel (S. 193) bei den hydroxylhaltigen Körpern betrachten. Denn diesen Substanzen ist auch ohne Anwesenheit von Halogen ein bestimmter Geschmack eigen, meist ein süßer. Es ist charakteristisch, daß man in den Glykolen ein Hydroxyl durch Chlor ersetzen

kann, ohne den süßen Geschmack zu vernichten (cf. S. 128). So schmecken z. B. süß:



Dieselbe Erscheinung beobachtet man an Glycerinen (cf. S. 134). Brom scheint zu dieser Rolle nicht befähigt zu sein. Denn während Chloräthylalkohol, 2-Chlor-3-hydroxyhexan und α -Monochlorhydrin süß schmecken, lassen die entsprechenden Bromverbindungen diesen Geschmack vermissen.

2-Chloräthylalkohol, Äthylenchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (A. Butlerow, A. 144, 41), süß. Darstellung durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol.

2-Bromäthylalkohol, Äthylenbromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (L. Henry, A. ch. [4] 27, 250), bitter.

2-Jodäthylalkohol, Äthylenjodhydrin, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (M. Simpson, A. 113, 122; A. Butlerow und M. Ossokin, A. 144, 44; L. Henry, Bl. B. [3] 18, 183), *zuerst ohne Geschmack, nach einiger Zeit im höchsten Grade brennend (S); brennend süß (B. und O.); stechend und bitter (H.)*. Darstellung aus Äthylenchlorhydrin mit Kaliumjodid, aus Glykol mit Jodwasserstoffsäure.

Eine erneute Geschmacksprüfung der drei reinen Halogenalkohole wäre sehr erwünscht, da die Angaben über den Jodäthylalkohol sich widersprechen, weil ferner der Geschmack des Dibromäthylalkohols süß und es deshalb unwahrscheinlich ist, daß Monobromäthylalkohol bitter schmecken soll. An einer Literaturstelle, die ich leider bislang nicht wiederfinden konnte, fand ich den Geschmack des Bromäthylalkohols als süß und brennend angegeben. Diese Angabe hat viel Wahrscheinlichkeit für sich.

2,2-(α -)Dibromäthylalkohol, $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (E. Demole, B. 9, 49), zuckersüß. Man schüttelt Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ bei 0° mit einer 7—8 proz. Lösung von unterbromiger Säure.

1-Chlor-2-hydroxypropan, Chlorisopropylalkohol,
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$

(Oser, A. Spl. 1, 254; J. 1860, 448), etwas süß *und stechend*. Man erwärmt Propylenglykol mit der doppelten Menge Chlorschwefel 5—6 Stunden auf dem Wasserbade.

Trimethylenjodhydrin, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 33, 407), *scharf*.

2,3-Dichlor-1-hydroxypropan, α , β -Dichlorpropylalkohol,
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{OH}$

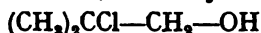
(B. Tollens, A. 156, 165; L. Henry, Bl. B. [2] 37, 372), *brennend gewürzhaft (T.); stechend (H.)*.

3-Chlor-2-brom-1-hydroxypropan, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{OH}$
(L. Henry, Bl. B. [2] **37**, 523), süß und *stechend*. Aus Allylchlorid mit unterbromiger Säure.

2-Chlor-3-brom-1-hydroxypropan, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Br}$
(L. Henry, Bl. B. [2] **37**, 370), süß und *stechend*. Aus Allylbromid und unterchloriger Säure. Aus Epichlorhydrin und Bromwasserstoffsäure.

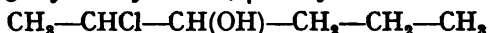
Trichlorisopropylalkohol, $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ (Hager, Erg. S. 427), *brennend*.

α -Chlorisobutylalkohol, Isobutylenchlorhydrin



(A. Butlerow, A. **144**, 25, 26), *brennend* süßlich. Aus Isobutylen mit unterchloriger Säure.

2-Chlor-3-hydroxyhexan, β -Hexylenmonochlorhydrin,



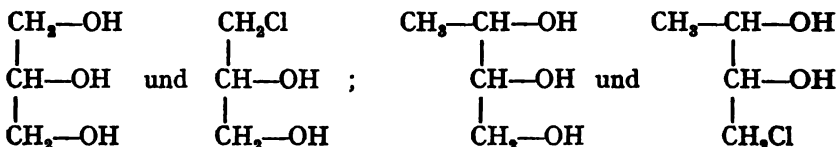
(L. Henry, C. r. **97**, 261), *sehr scharf und zugleich* süßlich. Aus Hexylenoxyd und Salzsäure.

2-Brom-3-hydroxyhexan, $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
(L. Henry, C. r. **97**, 261), *scharf*.

α -Phenoxy- β -oxy- γ -chlorpropan, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$,
sehr bitter, siehe S. 189, 398.

Im allgemeinen hat die Phenylgruppe die Tendenz, eine Verbitterung des Geschmacks herbeizuführen, wenn auch nicht in allen Fällen. Monochlorhydrin schmeckt süß, die obige Verbindung bitter; Glykol süß, Phenylglykol bitter; Glycerin süß, Stycerin bitter usw. Cf. S. 101.

Wie in Glykolen kann man auch in den einfacheren Glycerinen ein Hydroxyl durch Chlor ersetzen, ohne den süßen Geschmack der Ausgangsmaterialien zu beeinflussen. So schmecken süß:



cf. S. 128 und S. 132. Es wäre eine dankbare Aufgabe, systematisch zu untersuchen, wie sich der Geschmack hydroxylhaltiger Körper ändert, wenn man an die Stelle der Hydroxyle Halogene bringt.

Chlortrimethylenglykol, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{OH}$, süß und *stechend*, siehe S. 201.

α -Monochlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, zuckerartig und dann *stechend*, siehe S. 201.

α -Monobromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, *scharf und aromatisch*, siehe S. 201.

Chlorbutylenglykol, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, süßlich, siehe S. 201.

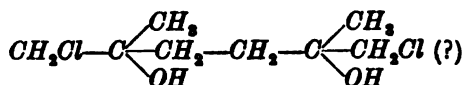
Dichlorbutylenglykol, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHCl}$, bitter, siehe S. 201.

Dichlorhexylenglykol,



bitter *und ätzend*, siehe S. 201.

Diisobutenyldichlorhydrin,



brennend, siehe S. 201.

3. Halogenäther.

Die halogenisierten Äther und Acetale schmecken — soweit überhaupt — süß, z. T. mit bitterem Nebengeschmack. Nur die letztgenannte Substanz dieses Abschnitts, der s-Methylendichloräther, schmeckt rein bitter.

A. Karvonen (C. 1912, II, 1268) beschreibt eine größere Anzahl 2- und 3-Halogenäther: Methyl-2-chloräthyläther, Methyl-2-bromäthyläther, Methyl-2-jodäthyläther, Äthyl-2-chlor(brom, jod)äthyläther, Propyl-2-chlor(brom, jod)äthyläther, Methyl-3-chlor(brom, jod)propyläther, Äthyl-3-chlor(brom, jod)propyläther. Er bemerkt daß ganz allgemein die 2- und 3-Halogenäther brennend süß, die 1-Halogenäther säuerlich brennend schmecken. Der saure Geschmack dürfte schon die Folge einer Zersetzung sein.

Chloräthylenoxyd, $\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (A. Sabanejeff, A. 216, 269),

anfangs süß, dann bitter. Acetylenchlorojodid $\text{CHCl}=\text{CHJ}$ wird mit 40–50 Vol. Wasser auf 200–220° erhitzt.

Bromäthylenoxyd, $\text{Br}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (E. Demole, B. 9, 51), zuerst

süß, dann bitter. Dibromäthylalkohol $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ wird in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der ber. Menge Kali unter Kühlung behandelt.

α -Epichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (Reboul, A. ch. [3] 60, 23),

süß, *dann brennend*. Rohes Dichlorhydrin wird unter Kühlung mit wässriger Kalihydratlösung geschüttelt.

Epibromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (M. Berthelot und de Luca,

A. 101, 71), *durchdringend*.

Leider wird kein spezifischer Geschmack angegeben!

Isomannidchlorid, $\text{C}(\text{OH})_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (A. Fau-

connier, Bl. [2] 41, 123), stark pfefferartig, aus Isomannid und Phosphor-pentachlorid.

Methyl-2-jodäthyläther, $\text{JCH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$, (A. Karvonen, B. 42, 690), brennend süß. Man erhitzt 14 g Äthylenjodid mit 12 g Methylalkohol 1 Tag im Druckrohr auf 100°.

s-Dichlormethyläther, $\text{CH}_2\text{Cl—O—CH}_2\text{Cl}$ (A. de Sonay, Bl. B. [3] 26, 568, 634), schwach süß, dann stechend. Aus Chlor-methyläther durch Einwirkung von Chlor; aus Trioxymethylen mit trockenem Chlorwasserstoff.

s-Dibrommethyläther, $\text{CH}_2\text{Br—O—CH}_2\text{Br}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 26, 616), stechend und süßlich. Aus Trioxymethylen mit trockener Bromwasserstoffsäure.

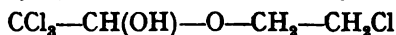
Dichlorisoamylnitrit, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{—O—NO}$, sehr bitter.

1, 1, 1'-Trichlormethyläther, $\text{CH}_2\text{Cl—O—CHCl}_2$ (A. de Sonay, Bl. B. [3] 26, 639), stechend, anhaltend brennend.

Perchlormethyläther, $\text{CCl}_3\text{—O—CCl}_2$, (A. de Sonay, Bl. B. [3] 26, 643), brennend.

1, 2, 2, 2-Tetrachloräther, $\text{CCl}_3\text{—CHCl—O—C}_2\text{H}_5$ (L. Henry, B. 4, 101), bitter-süßlich. Aus Chloralalkoholat mit Phosphor-pentachlorid.

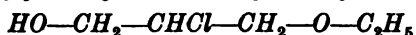
1, 2, 2, 2, 2'-Pentachloräther, $\text{CCl}_3\text{—CHCl—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ (L. Henry, B. 7, 763), süßlich. Chloraläthylenchlorhydrin



wird mit Phosphor-pentachlorid behandelt.

Perchlorvinyläther, $\text{CCl}_2\text{=CCl—O—CCl=CCl}_2$ (J. Malaguti, A. 56, 274), süß. Man kocht 16 Teile Perchloräther mit einer Lösung von 50 Teilen Kaliumsulfid in 200 Teilen 95proz. Alkohol.

Chlorpropylenglykoläthyläther, Äthylchlorhydrin,



oder $\text{CH}_2\text{Cl—CH(OH)—CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$ (L. Henry, B. 5, 449; Bl. B. [2] 37, 366), stechend pfefferartig.

Chloralalkoholat, $\text{CCl}_3\text{—CH(OH)—O—C}_2\text{H}_5$ (Roussin, J. 1869, 504), erst süß, dann scharf. Aus Chloral und Alkohol.

Chloralamylenhydrat, Dormiol, $\text{CCl}_3\text{—CH(OH)—O—C}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (Chem.

Fabr. Rhenania A.-G., Aachen, D.R.P. 99 469, Kl. 12, 23. Februar 1898), kühlend brennend.

Chlormethylal, $\text{CH}_2\text{Cl—O—CH}_2\text{—O—CH}_3$ (A. de Sonay, Bl. [3] 11, 416; Bl. B. [3] 26, 649), brennend.

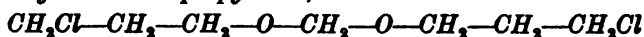
s-Dichlormethylal, $\text{CH}_2\text{Cl—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$ (A. de Sonay, Bl. [3] 11, 416; Bl. B. [3] 26, 653), brennend.

s-Dichloräthylal, Methylendichlordiäthyläther,



(L. Henry, Bl. [3] 13, 592), scharf.

s-Methyldichlordipropyläther,



(L. Henry, Bl. [3] 13, 592), *scharf*.

s-Methyldichlordiisopropyläther,



(L. Stappers, Bl. B. 1904, 1164), bitter, *sehr scharf*.

4. Halogenester.

Die Ester der Salpetersäure schmecken fast ausnahmslos süß. Der Eintritt von Halogen in das Molekül läßt den Geschmack im allgemeinen unverändert.

Die ausführliche Behandlung der Substanzen siehe S. 411 ff.

2-Chloräthylnitrat, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$, süßlich.

2-Bromäthylnitrat, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$, süß *stechend*.

2,3-Dichlorpropylnitrat, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$, süß.

s-Dichlorisopropylnitrat, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}\begin{matrix} \text{O}-\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$, zuckerartig und *stechend*.

Chlorbrompropylnitrat, $\text{C}_3\text{H}_5-\text{ClBr}-\text{O}-\text{NO}_2$, bitter, sauer.

Der saure Geschmack deutet auf mangelnde Reinheit oder auf Zersetzung hin.

Chlorpropylenglykoldinitrat,



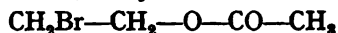
süß.

α -Bromallylnitrat, $\text{CH}_2 = \text{CBr}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$, süßlich.

β -Bromallylnitrat, $\text{CHBr} = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$, süßlich *stechend*.

Ester organischer Säuren schmecken im allgemeinen bitter. Der Eintritt von Halogen in den alkoholischen Bestandteil der Ester, welche einfacheren Fettsäuren (Essig-, Milch-, Oxalsäure) entstammen, erzeugt unverkennbar süßen Geschmack. Die Wirkung bleibt meist aus, wenn das Halogen dem Säurerest einverleibt wird (siehe S. 411). In den letzten Gliedern der Reihe verliert sich der Süßgeschmack.

2-Bromäthylacetat, Äthylbromacetin,

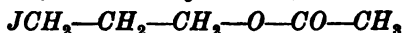


(L. Henry, Bl. B. 1901, 238), süßlich *brennend*. Man sättigt Diacetylglykol ohne Kühlung mit Bromwasserstoffsäure.

2-Jodäthylacetat, Äthyljodacetin, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (L. Henry, Bl. B. 1901, 242; M. Simpson, A. 113, 123), *brennend* (H.); süßlich und *beißend* (S.). Glykolmonacetat oder eine Mischung von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit Jodwasserstoffsäure gesättigt. Äthylbromacetin wird mit Jodnatrium umgesetzt.

Chloräthylchloracetat und Chloräthylbromacetat (S. 428) schmecken nur noch brennend; Chloräthylbutyrat und -benzoat (S. 426 und S. 441) haben bereits den bitteren Geschmack wieder, der den Estern höher molekularer Säuren allgemein zukommt.

3-Jodpropylacetat, Jodtrimethylenacetat,



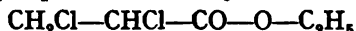
(L. Henry, Bl. B. [3] 33, 411), *stechend.*

Dichlormethylacetat, $CHCl_2-O-CO-CH_3$ (F. Malaguti, A. 32, 48), süß, *lauchartig, später sehr brennend.* Man behandelt Methylacetat längere Zeit in der Kälte mit Chlor. Wenn das Gas nicht mehr absorbiert wird, erhitzt man allmählich auf 60° und destilliert darauf.

Dichloräthylformiat, $C_2H_3Cl_2-O-CHO$ (Fehling, I, 367), aromatisch brennend.

Dibromäthylacetat, $CHBr_2-CH_2-O-CO-CH_3$ (E. Demole, B. 9, 51), angenehmer Fruchtgeschmack. Aus Dibromäthylalkohol und Acetylchlorid.

α , β -Dichlorpropionsäureäthylester,



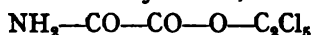
(L. Henry, Bl. B. [2] 37, 389), süßlich. Man oxydiert Dichlorpropylalkohol mit rauchender Salpetersäure und verestert die Dichlorpropionsäure in bekannter Weise.

Tetrachloräthylmilchsäureäthylester,



(L. Henry, B. 7, 764), süßlich. Man kondensiert Chloral mit Milchsäureäthylester und behandelt das Reaktionsprodukt mit Phosphorpentachlorid.

Oxaminsäureperchloräthylester, Chloroxaminäther,



(J. Malaguti, A. 37, 69; 56, 284), rein süß. Man sättigt trockenen Perchloroxalsäurediäthylester mit Ammoniakgas und zieht das Produkt mit Äther aus.

In unreinem Zustand hat die Verbindung einen bitteren Beigeschmack.

Oxalsäureperchlordiäthylester, $C_2Cl_5-O-CO-CO-O-C_2Cl_5$ (J. Malaguti, A. 37, 66), geschmacklos.

Perchloräthyloxalsaures Ammon, $C_2Cl_5-O-CO-CO_2H \cdot NH_3$, sehr bitter, siehe S. 466.

Perchlorsebacinsäure-perchlor-di-n-butylester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$ (G. Gehring, C. r. 104, 1289, 1625), *brennend*; schmeckt der folgenden Verbindung ähnlich. Man chloriert den Sebacinsäureester im Sonnenlicht, zuletzt bei 230°.

Perchlorsebacinsäure-perchlor-di-isoamylester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_5Cl_{11})_2$ (G. Gehring, C. r. 104, 1624). *Nachgeschmack nach Terpentin*; nimmt an feuchter Luft einen sehr bitteren Geschmack an. Man leitet langsam Chlor in den Sebacinsäureester im Sonnenlicht, zuletzt bei 230°.

Da Oxaläther selbst bitter schmeckt, so könnte derselbe Geschmack bei seinen Halogenderivaten nicht wundernehmen. Der des Perchloräthers müßte durch Kosten einer alkoholischen Lösung festgestellt werden. Der bittere Geschmack der obigen Sebacinester scheint erst infolge einer Zersetzung (Dissoziation) zu entstehen.

Camphersäuretetrachloräthylester, $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_3Cl_2)_2$ (F. Maguti, A. ch. [2] 70, 360), bitter *anhaltend*.

5. Sonstige Halogenverbindungen.

Hier seien noch einige Substanzen angeführt, in denen das Halogen zweifellos den Geschmack entscheidend beeinflusst. Sulfide und Disulfide schmecken wie so zahlreiche Schwefelverbindungen (siehe S. 70 und S. 744) bitter. Auffallende Ausnahmen bilden die folgenden Körper.

Dichloräthylsulfid, $CH_2Cl-CH_2-S-S-CH_2-CH_2Cl$ (F. Guthrie, A. 119, 90), intensiv süß *und stechend*. Man bringt Chlorschwefel S_2Cl_2 mit getrocknetem Äthylengas zusammen und erhitzt im geschlossenen Gefäß 20 Stunden im siedenden Wasserbade, füllt wieder mit Äthylen usw. und wiederholt die Operation drei- bis viermal. Das Öl wird dann mit Wasser und Äther geschüttelt und die ätherische Lösung im Vakuum eingedampft.

2,2'-Dichloräthylsulfid, $CH_2Cl-CH_2-S-CH_2-CH_2Cl$ (V. Meyer, B. 19, 3260), riecht süßlich.

Wahrscheinlich liegt eine Geschmacksempfindung vor.

Tetrachloräthylsulfid, $C_2H_3Cl_2-S-S-C_2H_3Cl_2$ (F. Guthrie, A. 116, 234), süß *und stechend*. Man leitet durch siedenden Monochlorschwefel Äthylengas, destilliert bis 180° ab, wäscht das abgegossene Öl mit Wasser und Natronlauge und reinigt es mit Äther.

Amylenchlorosulfid, $C_5H_{10}ClS-SC_5H_{10}Cl$ (F. Guthrie, A. 113, 266, 271), *jade, dann beißend und bitter*. Durch Einwirkung von Amylen auf Chlorschwefel.

Amylenchlorosulfid schmeckt also bitter, die entsprechende Äthylenverbindung süß. Die Erscheinung, daß der Geschmack homologer Substanzen mit steigendem Molekulargewicht von süß nach bitter umschlägt, ist oft zu finden. Conf. S. 116.

Perchloraceton, $CCl_3-CO-CCl_3$ (Kolbe, I, 763; Darst. P. Fritsch, A. 279, 317; Plantamour, Berzelius, Jahresbericht 26, 428), süßlich *brennend*. Man chloriert Aceton, zuletzt unter Erwärmen, im Sonnenlicht.

Aceton hat selbst nur schwach brennenden Geschmack. Viele Ketone sind ohne jede Einwirkung auf die Geschmacksnerven; confer S. 754.

Dibrommalonamid, $NH_2-CO-CBr_2-CO-NH_2$ (H. N. Stokes und H. v. Pechmann, B. 19, 2694; Darst. M. Freund, B. 17,

783). „Es möge hier erwähnt werden, daß Dibrommalonamid einen höchst unangenehmen süßlichen Geschmack besitzt, welcher im Munde und Halse Hustenreiz verursacht“ (St. und P.). Pentabromacetylacetamid (aus Glutazin) wird mit alkoholischem Ammon gekocht. Man trägt Brom (2 Mol.) in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von Malonamid ein.

Perchlorcyanpropionamid, $\text{CCl}_2(\text{CN})\text{—CCl}_2\text{—CO—NH}_2$ (J. Malaguti, A. 56, 297), schwach süßlich. Perchlorberneinsteinsäureester liefert mit Ammoniakgas perchlorcyanpropionsaures Ammon. Man erhitzt dieses im Vakuum auf dem Wasserbade und extrahiert aus der rückständigen Masse mit Äther einen Syrup, welcher bei Wasserzusatz zu dem Amid erstarrt.

Chlorcarbäthamid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_7\text{N}_3\text{O}_2(?)$ (J. Malaguti, A. 56, 280), süß. Perchlorkohlensäurediäthylester wird mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Äther zieht eine bittere Substanz aus, die, aus Wasser mit Hilfe von Tierkohle umkrystallisiert, „ihren bitteren Geschmack mit einem süßen vertauscht, was das Kennzeichen ihrer Reinheit ist“.

Chlorcarbäthamsaures Ammon, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_7\text{NO}_5 \cdot (\text{NH}_3)_2$ (J. Malaguti, A. 56, 281), sehr bitter. Aus Chlorcarbäthamid mit Ammoniakwasser.

II. Nitroverbindungen.

Die meisten Nitrokörper gehören der aromatischen Reihe an, der Fettreihe relativ wenige. Deshalb sind Gesetzmäßigkeiten, welche die Beziehungen vom Geschmack zur Konstitution aliphatischer Substanzen betreffen, nur mit Vorbehalt zu geben.

Verbindungen, welche 3 oder mehr NO_2 -Gruppen enthalten, schmecken bitter.

Verbindungen, welche 2 NO_2 -Gruppen enthalten, schmecken mit wenigen Ausnahmen bitter. Zu den letzteren gehören die einfachst zusammengesetzten Dinitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe und einige kompliziertere Substanzen, deren eine Nitrogruppe einer Seitenkette angehört.

Relativ oft findet sich der süße Geschmack bei Mononitrokörpern.

Haftet die NO_2 -Gruppe am Sauerstoff, so entstehen Süßstoffe (siehe Salpetersäureester S. 411), haftet sie am Stickstoff, so resultieren im allgemeinen Bitterstoffe (Nitramine, siehe S. 176).

Aliphatische Nitroverbindungen.

Darstellung: Die Anwendung von Salpetersäure zur Gewinnung von Gliedern der Fettreihe ist selten. Man erhält die mononitrierten Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Alkylhaloiden durch Umsetzung mit Silbernitrit. Durch Bromierung der Nitrokohlenwasserstoffe und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Nitriten entstehen Dinitroverbindungen.

Analogie des Geschmacks findet man bei einer Anzahl von Substanzen, welche den Komplex $\text{NO}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ enthalten.

Nitroisobutylalkohol, Nitroisobutylglykol und Nitroisobutylglycerin schmecken erfrischend („frische“) und etwas bitter.

Beispiele für Homologie des Geschmacks bilden Nitroäthan und -propan, Dinitropentan und -hexan, Äthyl- und Propylnitrosäure, die alle süß schmecken.

Isomere Verbindungen schmecken verschieden: Nitropropylalkohol schwach stechend, also anscheinend ohne Einwirkung auf die Geschmacksorgane, Nitroisopropylalkohol bitter. Derselbe Unterschied besteht für 1-Nitrobutanol-2 und Nitroisobutylalkohol, während 2-Nitropentanol-3, Nitroisopentanol und β -Nitroisobutylcarbinol zwar alle drei eine bittere, aber doch deutlich verschiedene Empfindung hervorrufen. Dasselbe gilt von Nitro-2-isohexanol und 3-Nitro-2-methylpentanol-4.

a) Nitrokohlenwasserstoffe.

Gesättigte Mono- und Dinitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe schmecken süß. Sehr häufig wird eine brennende oder scharfe Tastwirkung beobachtet.

1,1-Chlornitroäthan, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{NO}_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 34, 560), stechend.

1,2-Chlornitroäthan, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 34, 562; 37, 162), scharf; sehr stechend.

1,1,1,2-Tetrachlor-3-nitropropan, $\text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, (L. Henry, Bl. B. [3] 34, 568), unangenehm brennend.

3-Nitropropen, Nitroallyl, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ (V. Meyer und P. Askenasy, B. 25, 1701; L. Henry, Bl. B. [3] 34, 554, 556), scharf und bitter. Durch Einwirkung von Allylbromid oder -jodid auf Silbernitrit bei Gegenwart von viel Äther.

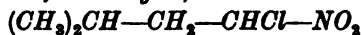
2-Nitromethylpropan, tert. Nitrobutan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}_2$ (J. Tscherniak, A. 180, 155; I. Bewad, B. 24, 974; J. pr. N. F. 48, 361, 364), scharf ätzend; brennend.

1-Chlor-1-nitro-2-methylpropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHCl}-\text{NO}_2$ (A. Shaw, Bl. B. [3] 34, 1022), aromatisch und stechend.

n-Nitropentan, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ (L. Henry, Bl. B. 1905, 162), süß. Man destilliert α -brom-n-capronsäures Natrium mit Natriumnitritlösung.

Tert. Nitropentan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (I. Bewad, J. pr. N. F. 48, 668), ätzend.

Chlornitroisopentan, 2-Methyl-4,4-chlornitrobutan,



(Th. Mousset, Bl. B. 1901, 645), stechend.

Bromnitroisopentan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{NO}_2$ (Th. Mousset, Bl. B. 1901, 647), sehr stechend und brennend.

n-Nitrohexan, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ (L. Henry, Bl. B. 1905, 171), süßlich. Aus Hexyljodid mit Silbernitrit.

Tert. Nitrohexan, 3-Nitro-3-methylpentan, $(C_2H_5)_2C(NO_2)CH_3$
(I. Bewad, J. pr. N. F. 48, 376), *ätzend brennend.*

Vom Nitromethylpentamethylen, $\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \end{array}$ (R. Kijner,
J. pr. N. F. 56, 369), *fehlt leider Geschmacksangabe.*

1-Chlor-2-nitroisohexan, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NO_2)-CH_2Cl$ (Th. Mousset, Bl. B. 1901, 635), *stechend.*

1,1-Dinitroäthan, $CH_3-CH(NO_2)_2$ (E. ter Meer, A. 181, 6; B. 8, 1080), *eigentümlich* süß. Monobromnitroäthan wird mit Kaliumnitrit in verdünnter alkoholischer Lösung umgesetzt.

1,1-Dinitropropan, $CH_3-CH_2-CH(NO_2)_2$ (E. ter Meer, A. 181, 20; B. 8, 1087); G. Chancel, A. 52, 295), *eigentümlich* süß (t. M.); zuckersüß (Ch.). Aus Bromnitropropan, Kaliumnitrit und alkoholischem Kali.

1,1-Dinitrohexan (R. A. Worstall, Am. 21, 222) *riecht süßlich. Geschmacksangabe fehlt.*

Nitroform, Trinitromethan, $CH(NO_2)_3$ (Schischkoff, J. 1857, 283) sehr bitter. Man versetzt alkoholisches Kali tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan. Das ausgefallene Kaliumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Die Häufung der NO_2 -Gruppen erzeugt wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen den bitteren Geschmack.

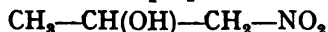
b) Nitroalkohole und Nitroäther.

Nitrierte Alkohole und Äther der Fettreihe schmecken bitter.

2-Nitroäthylalkohol, $NO_2-CH_2-CH_2-OH$ (L. Henry, R. 16, 252), *stechend.*

3-Nitropropanol-1, $NO_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ (L. Henry, Bl. B. [3] 33, 415), *stechend, nicht zum Brechen reizend wie das folgende Isomere.*

Nitroisopropylalkohol, 1-Nitropropanol-2,



(L. Henry, C. r. 120, 1266), bitter, *lauchartig*; „d'une saveur intense, sui generis, à la fois amère et alliagée, nauséabonde“. Man kondensiert Acetaldehyd mit Nitromethan in wässriger Lösung mittels etwas Kaliumbicarbonats.

2-Brom-2-nitropropanol-1, $CH_3-CBr(NO_2)-CH_2-OH$ (L. Henry, Bl. B. [3] 33, 427), *sehr stechend.*

1-Nitrobutanol-2, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-NO_2$ (L. Henry, Bl. [3] 15, 1223), *stechend.*

Nitroisobutylalkohol, $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-OH$ (L. Henry, C. r. 121, 212), *frisch,* leicht bitter.

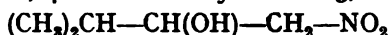
2-Nitropentanol-3, $CH_3-CH(NO_2)-CH(OH)-CH_2-CH_3$ (L. Henry, Bl. B. [3] 33, 419), bitter. Aus Nitroäthan und Propionaldehyd.

β -Nitroisobutylcarbinol, 3-Nitro-2-methylbutanol-4,



(A. Shaw, Bl. B. [3] **34**, 1024), *stechend und bitter*. Man kondensiert Formaldehyd und Nitroisobutan mittels etwas Pottasche.

Nitroisopentanol, 4-Nitro-2-methylbutanol-3,



(L. Henry, Bl. B. [3] **33**, 420; Beilstein, Erg. I, 81), *stechend* (H.); bitter, *später zum Brechen reizend*. Man kondensiert Isobutylaldehyd mit Nitromethan mittels wenig Pottasche.

Der angegebene Geschmack kommt anscheinend allgemein nitrierten Alkoholen zu, welche den Komplex $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ enthalten.

3-Nitro-2-methylpentanol-4, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$

(A. Shaw, Bl. B. [3] **34**, 1033), *stark bitter*. Aus Aldehyd und Nitroisobutan mit etwas Pottasche.

Nitro-2-isohehexanol, 4-Nitro-2-methylpentanol-5,



(Th. Mousset, Bl. B. **1901**, 626), *bitter*. Äquimolekulare Mengen Nitropentan und Formaldehyd (40 %) werden mit etwas Kaliumbicarbonat kondensiert.

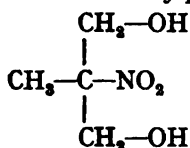
Bromnitro-2-isohehexanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CBr}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{OH}$

(Th. Mousset, Bl. B. **1901**, 649), *brennend*.

Nitro-3-isoheptanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$

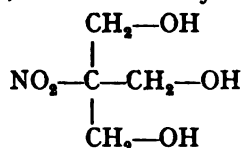
(Th. Mousset, Bl. B. **1901**, 642), *unangenehm und stechend*.

Nitroisobutylglykol, 2-Nitro-2-methylpropanediol-1,3,



(L. Henry, C. r. **121**, 212), *frisch*, etwas bitter. Durch Kondensation von Nitroäthan mit etwas Formaldehyd.

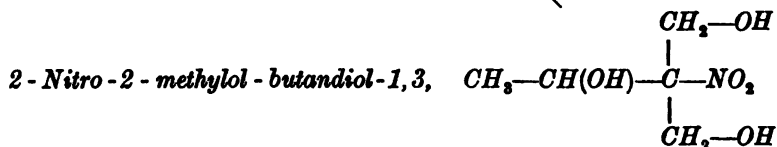
Nitroisobutylglycerin, 2-Nitro-2-methylol-propandiol-1,3,



(L. Henry, C. r. **121**, 211), *frisch*, etwas bitter. Man trägt etwas Kaliumbicarbonat in ein abgekühltes Gemisch von Nitromethan und Formaldehyd ein.

Nitroisobutylalkohol, Nitroisobutylglykol und Nitroisobutylglycerin haben bei analoger Struktur einen

gleichen Geschmack (L. Henry, C. r. **121**, 213). „Ces trois corps ont la même saveur fraîche et amère, propriété qui tient évidemment au système $(\text{NO}_2)\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{—OH}$ “.

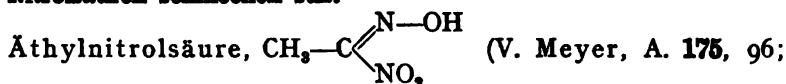


(L. Henry, Bl. [3] **15**, 1224), frisch.

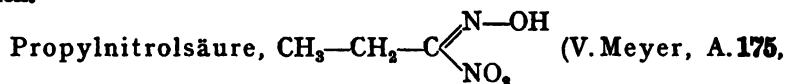
Nitroäthyläther, $\text{NO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$ (L. Henry, Bl. B. [3] **37**, 166), bitter und stechend. Man erwärmt Jodäthyläther mit Silbernitrit.

c) Nitrolsäuren.

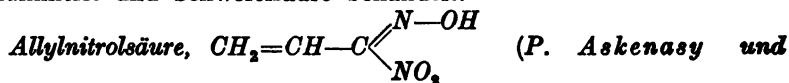
Nitrolsäuren schmecken süß.



R. Behrend und H. Tryller, A. **283**, 245), intensiv und rein süß. Man leitet ca. 8 g salpetrige Säure in ein Gemisch von 15 g Methyläthylketon und 20 g Salpetersäure ($d = 1,4$) ein und läßt 5 Stunden stehen.

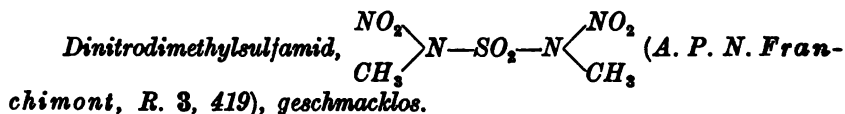


116). „Die Propylnitrolsäure schmeckt süß, aber zugleich beißend, während der rein süße Geschmack der Äthylnitrolsäure von dem des Zuckers nicht zu unterscheiden ist.“ α -Nitropropylkalium wird mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure behandelt.



V. Meyer, B. **25**, 1703). „Sie besitzt einen sehr beißenden Geschmack, welcher den der Propylnitrolsäure an Schärfe weit übertrifft.“

Von *n*-Butylnitrolsäure (J. Züblin, B. **10**, 2084), Isobutylnitrolsäure (E. Demole, A. **175**, 147) und Octylnitrolsäure (E. Eichler, B. **12**, 1885) wird kein Geschmack angegeben.



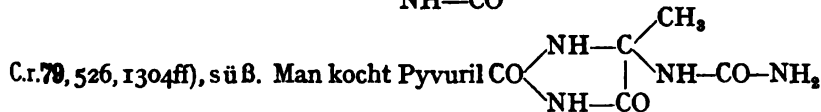
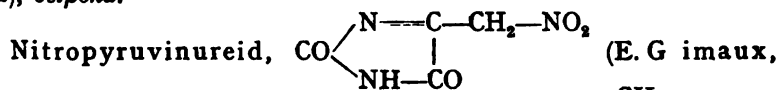
Die folgenden Substanzen nehmen eine Mittelstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen ein. Sie besitzen als gemeinsames Charakteristikum eine Nitrogruppe, welche einer Seiten-

kette oder doch einem leicht aufspaltbaren heterocyclischen Ring angehört, jedenfalls keinem Benzolring, und können als mehr oder minder komplizierte Abkömmlinge des Nitromethans aufgefaßt werden.

Der Geschmack der wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe ist süß. Es ist unerheblich, ob die Nitrogruppe als solche oder als Isonitrogruppe vorhanden ist.

ω -(1²)-Nitrostyrol, Phenylnitroäthylen, $C_6H_5-CH=CH-NO_2$ (E. Simon, A. **31**, 269; J. Blyth und A. W. Hofmann, A. **53**, 299; H. Erdmann, B. **17**, 414; Darst. H. Erdmann, B. **24**, 2773), dem Nitrobenzol im Geschmack sehr ähnlich (S.); von süßem, *aber äußerst brennendem* Geschmack (B. und H.); *brennend* (E.). 20 g Zimtsäure werden mit 100 ccm einer 10 proz. Natriumnitritlösung im Wasserdampfstrom destilliert.

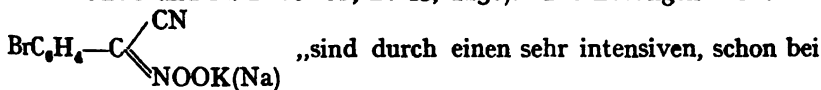
Furfurnitroäthylen, $C_4H_3O-CH=CH-NO_2$ (B. Prieb, B. **18**, 1362), *beißend*.



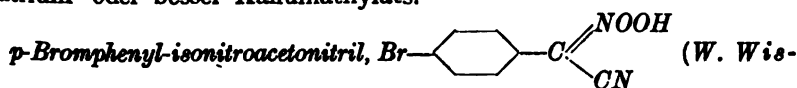
mit 4–5 Teilen gewöhnlicher Salpetersäure und dampft zum Syrup ein. Der erkaltete Rückstand wird mit 2–3 Teilen Wasser gewaschen und das Ungelöste aus 25 Teilen siedendem Wasser umkrystallisiert.



Wislicenus und M. Fischer, B. **43**, 2236). Die Lösungen der Salze



großer Verdünnung wahrnehmbaren süßen Geschmack ausgezeichnet“. Man kondensiert *o*-Brombenzylcyanid mit Äthylnitrat mittelst Natrium- oder besser Kaliumäthylats.

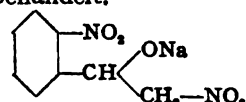


licenus und M. Fischer, B. **43**, 2236). Die Alkalisalze, z. B.



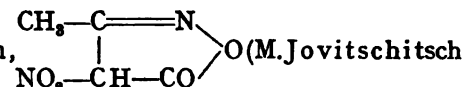
Wislicenus und M. Fischer, B. **43**, 2242). Das Kaliumsalz

$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOOK} \\ \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array}$ schmeckt schwach süßlich. 20 g o-Bromphenyl-isonitroacetoneitril-kalium werden mit 90 g 3 proz. Wasserstoff-superoxydlösung und 4 ccm 30 proz. Kalilauge behandelt.

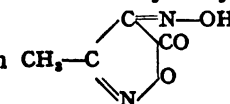
o-Nitrophenyl-nitroäthanol-natrium, 

(L. Bouveault und A. Wahl, Bl. [3] 29, 521), süß. „Lesel de sodium possède une saveur sucrée très prononcée.“ o-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan werden in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat kondensiert.

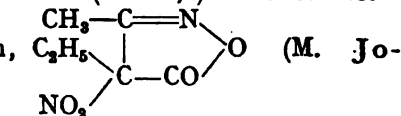
Analog zusammengesetzte Körper erhält man aus Nitromethan mit Anisaldehyd, Piperonal und Furfurol (Bl. [3] 29, 523). Ihr Geschmack wird nicht erwähnt.

Nitromethylisoxazon,  (M. Jovitschitsch

B. 28, 2096, 2098, 2681). Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Phenylhydrazinsalze schmecken süß, Anilinsalz süßlich. „Schließlich sei noch der süße Geschmack dieses Körpers selbst wie auch aller seiner Derivate erwähnt, der bei verschiedenen aromatischen Nitrokörpern, wie auch in der Fettreihe ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ schmeckt beißend süß) sich oft kundgibt. Bei der freien Verbindung ist der süße Geschmack durch den stark sauren Charakter ein wenig verdeckt; die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze aber sind sehr süß.“ Man stellt aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin in saurer Lösung

Oximidomethylisoxazon  her und oxydiert letzteres

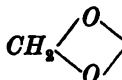
mit sehr wenig überschüssiger Salpetersäure (d = 1,2) in der Kälte.

Äthylnitromethylisoxazon,  (M. Jo-

vitschitsch, B. 28, 2098), süß. Darstellung aus dem bei 100° scharf getrockneten Silbersalz des Nitromethylisoxazolons mit Jodäthyl.

Wie man sieht, bleibt der Geschmack im höheren Homologen des Nitromethylisoxazolons erhalten, trotzdem der saure Charakter geschwunden ist (cf. S. 114).

Es wäre nicht unwichtig, den Geschmack von ω-Nitroacetopiperon

 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{NO}_2$, ω-Nitroacetoveratron und ω-Nitro-

acetobrenzcatechin (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., D. R. P. 195814, Kl. 12q, 12. Mai 1907) kennen zu lernen.

Aromatische Nitroverbindungen.

Die Darstellung aromatischer Nitroverbindungen ist eine einfache und so oft ausgeführte Operation, daß man sie als bekannt voraussetzen kann. Meist gelangt man mit mehr oder weniger konzentrierter Salpetersäure oder mit dem üblichen Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch zum Ziele. In manchen Fällen kann man zweckmäßig Essigsäureanhydrid als verdünnendes und wasseranziehendes Medium verwenden. Als bloße Verdünnungsmittel stehen Eisessig, in seltenen Fällen Alkohol, Äther und Aceton usw. zur Verfügung. Auch die Anwendung von Nitraten zur Gewinnung von Nitrokörpern ist bekannt, desgleichen der Gebrauch von Substitutionsprodukten, wie z. B. von Sulfosäuren, wenn man Phenole, von Acyl-, Benzolsulfo- und Benzenylderivaten, wenn man Amine nitrieren will. Schließlich gelangt man auch von Nitrosokörpern ausgehend durch Oxydation zu Nitroverbindungen.

Die Trennung isomerer Substanzen ist in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen. Verschiedene Löslichkeit und Flüchtigkeit, verschiedene Acidität oder Spaltbarkeit von Derivaten gestatten die Trennung in leichter Weise auszuführen, wenn es nicht möglich ist, den Arbeitsprozeß so zu gestalten, daß von vornherein nur das gewünschte Isomere entsteht.

Der Geschmack der aromatischen Nitroverbindungen ist zunächst eine Funktion der Zahl der vorhandenen NO_2 -Gruppen, insofern als 2 oder mehr NO_2 -Gruppen ihrem Träger fast ausnahmslos bitteren Geschmack verleihen. Der Geschmack von Mononitroverbindungen wird aber durch die Art und Stellung gleichzeitig vorhandener Radikale wesentlich beeinflusst. Die einfacheren Nitrokörper enthalten sehr viel süß schmeckende Repräsentanten.

Leider ist nur von relativ wenigen Nitroverbindungen der Geschmack bekannt. Namentlich das Studium von Nitrophenolen, Nitranilinen und Nitrocarbonsäuren dürfte geeignet sein, Beziehungen zwischen Geschmack und Konstitution zu enthüllen. Dagegen sind von der Untersuchung höher nitrierter Produkte kaum noch weitere Aufschlüsse zu erwarten.

In zahlreichen Einzelfällen zeigt sich die Analogie des Geschmacks von Nitrokörpern. Es schmecken ähnlich: Nitrobenzol und Nitrothiophen, o-Chlornitrobenzol und o-Nitrophenol; p-Chlornitrobenzol und p-Chlornitrophenol (cfr. S. 128, 132, 134); 2-Chlor-5-nitranilin und 4-Nitro-2-aminophenol; zahlreiche m-Nitranilinderivate (siehe S. 150, 153, 154); 3-, 4- und 5-Nitro-2-toluidine und die entsprechenden 3-, 4- und 5-Nitro-2-aminobenzoësäuren; 4-Chlor- und 4-Brom-3-nitrobenzoësäure; Pikrinsäure, Pikrylnatriumsuperoxyd, Thiopikrinsäure und Pikramid; 3,5-Dichlor-, -dibrom-, -diamino- und -dianilino-pikrinsäure; 3-Chlor- und 3-Brom-tetranitrophenol.

Homologie des Geschmacks findet sich bei m-Nitranilin und 4-Nitro-2-toluidin; o-Nitrophenol und 3-Nitro-4-kresol; m-Nitro-

benzolsulfonsäure und 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure; Trinitrobenzol und Trinitrotoluol; Trinitrophenol und Trinitro-m-kresol; Dinitro-nitraminotoluol und Dinitro-nitraminoxylol; Tetranitroresorcin-methyl- und -äthyläther.

In zahlreichen Fällen schmecken isomere Verbindungen „gleich“, d. h. die Beobachter haben bei der üblichen Art des Kostens nicht auf Nuancen des Geschmacks oder gar auf quantitative Unterschiede acht gegeben. Charakteristische und offenkundige Geschmacksverschiedenheiten bei isomeren Nitroverbindungen sind aber dennoch oft genug zur Beobachtung gelangt:

o- und p-Chlornitrobenzol: süß, m-Chlornitrobenzol: geschmacklos, siehe S. 150.

o- und p-Nitranilin: geschmacklos, m-Nitranilin: süß, siehe S. 151.

4-Nitro-2-toluidin: süß, 3-, 5- und 6-Nitro-2-toluidin: geschmacklos, 2-Nitro-4-toluidin: bitter, siehe S. 151 ff.

4-Nitro-2-aminophenol: süß, 2-Nitro-4-aminophenol: geschmacklos, siehe S. 153.

4- und 6-Nitro-2-aminobenzoësäure: süß, 3- und 5-Nitro-2-aminobenzoësäure: nicht süß, siehe S. 154.

4,6-Dichlor-2-nitrophenol und 2,6-Dichlor-4-nitrophenol: bitter, 2,5-Dichlor-4-nitrophenol: nicht bitter, siehe S. 157.

2-Nitroresorcin und Nitrohydrochinon: süß, 4-Nitroresorcin: nicht bitter, siehe S. 158 ff.

8-Äthoxy-5-nitrochinolin: bitter, 6-Äthoxy-2-nitrochinolin: süß, siehe S. 160.

o-Nitrobenzoësäure: süß, m-Nitrobenzoësäure: süßlich bitter, p-Nitrobenzoësäure: bitter, siehe S. 161 ff.

3-, 4- und 5-Nitrosalicylsäure: bitter, 2-Nitro-3-oxybenzoësäure: süß, 5- und 6-Nitro-3-oxybenzoësäure: sauer, siehe S. 164 ff.

2-Nitro-m-cumarsäure: süß, 5-Nitro-m-cumarsäure: nicht süß, siehe S. 165 ff.

Äthylen-o-nitrophenol-p-oxybenzoësaures Natrium.: bitter, Äthylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësaures Natrium: alkalisch kratzend, siehe S. 166.

2,4-Dinitroresorcin: bitter, 2,5-Dinitrohydrochinon: nicht süß, siehe S. 173.

Das Kapitel der Nitroverbindungen liefert zahlreiche Beweise, daß die Nitrogruppe den süßen Geschmack hervorrufen kann. Sie kann ihn aber auch vernichten oder ganz oder teilweise in bitter umwandeln (siehe S. 102). So entstehen aus dem süßen 3-Nitro-4-kresol das geschmacklose 3,5-Dinitro-4-kresol, aus Anthranilsäure die indifferenten 3- und 5-Nitroanthranilsäuren, aus Resorcin das nicht süße 4-Nitroresorcin. In bitter schlägt der süße Geschmack um beim Übergang von Phloroglucin in Nitrophenol, von Salicylsäure in 3-, 4- oder 5-Nitrosalicylsäure, von o-Nitrobenzoësäure in die verschiedenen Dinitrobenzoësäuren, von Nitrobenzol in m-Dinitrobenzol, von o-Nitrodiazo-

benzoesäure in 2,4-Dinitro-nitraminobenzol, von 2-Diazo-4-nitrophenol in 4,6-Dinitro-2-diazophenol, von 4-Nitro-2-aminophenol in Pikraminsäure. Andere Beispiele findet man unter den Benzoylbenzoesäuren (S. 320) und Oximacetsäuren (S. 313).

Diese Umwandlung des Geschmacks kann auch durch andere Atomkomplexe und Atome beim Eintritt in das Molekül von Nitroverbindungen bewirkt werden: m-Nitranilin: süß, 2-Nitro-4-toluidin: geschmacklos; o-Nitro-diazobenzoesäure: süß, 2-Nitro-4-diazotoluolsäure: geschmacklos; Nitrobenzol: süß, m-Chlornitrobenzol: nicht süß; o-Nitrobenzoesäure: süß, 3-Nitrophthalsäure: bitter; o- bzw. p-Nitrophenol: süß, 4,6-Dichlor-2-nitrophenol bzw. 2,6-Dichlor-4-nitrophenol: bitter; p-Nitranisol: süß, p-Nitrophenoxyessigsäure: bitter.

Es ist auffallend, wie oft der Süßgeschmack bei Ortho-nitroverbindungen beobachtet wird, deren Struktur im übrigen nichts Gemeinsames hat. Süß schmecken: o-Nitrophenol, 3-Nitro-4-kresol, 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, 2-Nitroresorcin, Nitrohydrochinon, o-Nitrobenzoesäure, 2-Nitro-3-oxybenzoesäure, 2-Nitro-m-cumarsäure, o-Chlornitrobenzol, o-Nitrobenzaldoxim, o-Nitranisol, 5-Nitro-6-äthoxychinolin, o-Nitrophenyl-nitroäthanolnatrium.

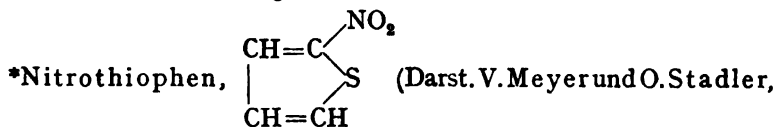
1. Mononitroverbindungen.

Zur Erleichterung der Übersicht teilen wir den Stoff in folgende Untergruppen ein: Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrophenole, Nitrophenoläther, Nitrocarbonsäuren und Nitrosulfonsäuren.

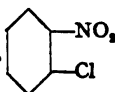
a) Nitrokohlenwasserstoffe.

Die bislang geprüften aromatischen Kohlenwasserstoffe schmecken süß.

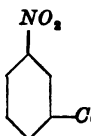
Nitrobenzol, $C_6H_5-NO_2$ (E. Simon, A. **31** (1839), 269; E. F. v. Gorup-Besanez, Lehrbuch der organischen Chemie, fünfte Auflage, 1873—1876, S. 487, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn; A. Wohl, B. **27**, 1817), dem ω -Nitrostyrol (S. 145) im Geschmack sehr ähnlich (S.); süß (G.-B.); Wohl weist auf den Geschmack hin mit der Bemerkung, daß er in den ihm zugänglichen Handbüchern nichts darüber gefunden habe. Darstellung durch Nitrieren von Benzol.

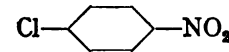


B. **17**, 2648), intensiv süß. Man leitet mit Thiophendampf beladene Luft durch rote rauchende Salpetersäure hindurch. Trennung vom gleichzeitig entstandenen Dinitrothiophen durch wiederholte Destillation mit Dampf. Man nitriert Thiophen in Lösung von Essigsäureanhydrid (G. Cohn).

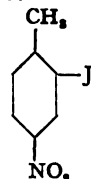
*o-Chlornitrobenzol,  (Darst. F. Ullmann, B. 29, 1879),

intensiv süß. Man diazotiert o-Nitranilin in salzsaurer Lösung und behandelt die Diazolösung mit entfetteter Kupferbronze.

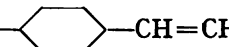
*m-Chlornitrobenzol, , geschmacklos.

p-Chlornitrobenzol,  (Darst. A. Riche, A. 121, 358), intensiv süß. Man löst Chlorbenzol in kalter rauchender Salpetersäure, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und kristallisiert es aus Alkohol um.

o- und p-Chlornitrobenzol schmecken gleich o- und p-Nitrophenol süß, desgleichen 2-Chlor(Brom)-5-nitranilin und 4-Nitro-2-aminophenol. Man kann also in gewissen Fällen Halogen durch Hydroxyl ersetzen, ohne eine Änderung des Kardinalgeschmacks herbeizuführen. Die gleiche Beobachtung wird in der Fettreihe (S. 128, 132) gemacht.

*2-Jod-4-nitrotoluol,  (Darst. F. Reverdin, B. 30,

3000), schwach, aber deutlich süß. Man behandelt die Diazolösung aus 4-Nitro-2-toluidin mit Jodkalium.

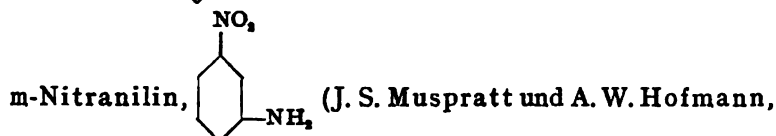
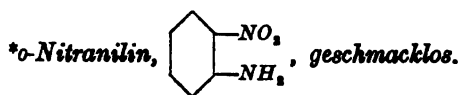
p-Nitrostyrol,  (A. Basler, B. 16, 3006), bitter-süß, *brennend*. p-Nitrophenyl-β-brompropionsäure wird mit Sodalösung gekocht.

b) Nitroaminverbindungen.


Nur Derivate des m-Nitranilins können süß schmecken.

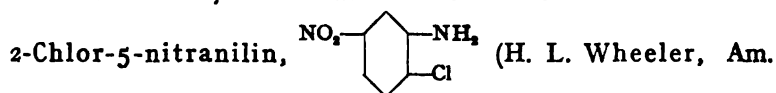
Nicht weniger als 8 hierher gehörige Substanzen sind bekannt (S. 75), die ein klassisches Beispiel der Analogie des Geschmacks bilden. Doch brauchen natürlich nicht alle Abkömmlinge des m-Nitranilins süß zu sein. Geschmacklos sind: 4-Nitro-2-aminodimethylanilin, 2-Nitro-4-aminophenol; nicht süß: 6-Nitro-2-toluidin; bitter: 2-Nitro-4-toluidin und Nitromesidin. Den 3 letzten Substanzen ist eine Methylgruppe, die in o-Stellung zu NO₂ steht, gemeinsam.

Nitrochinoline schmecken wie Chinolinderivate (S. 505) überhaupt bitter. Einzige Ausnahme bildet das 6-Äthoxy-5-nitrochinolin, in dem der Süßstoffcharakter der Nitrophenoläther (S. 160) zum Durchbruch kommt.



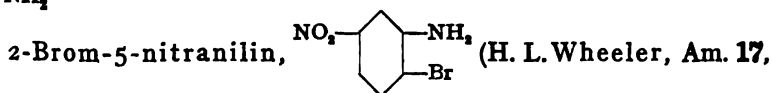
A. 57, 218). „Der Geschmack des Nitranilins ist *brennend* süß.“ Man reduziert m-Dinitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Schwefelammon.

p-Nitranilin,  (A. E. Arppe, A. 93, 359), fast geschmacklos. Das Sulfat hat schwachen Geschmack.

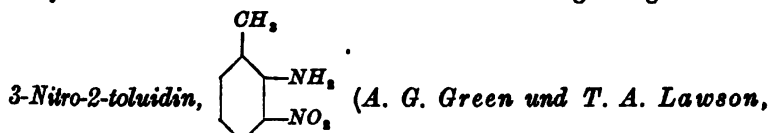


17, 700; Darst. Ad. Claus und A. Stiebel, B. 20, 1379), süß, und zwar intensiver als das analoge 2-Brom-5-nitranilin (siehe unten). Man reduziert 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Salzsäure und Zinnchlorür.

Die größere Löslichkeit der Substanz führt Wheeler auf die größere Löslichkeit der Substanz zurück. Doch ist klar, daß die Chlorverbindung auch bei gleicher Löslichkeit stärker süß als die Bromverbindung schmecken müßte, weil sie ein niedrigeres Molekulargewicht hat, im übrigen aber der gleichen Ursache, nämlich dem Gruppenbündel (m)- $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ ihren Geschmack verdankt.

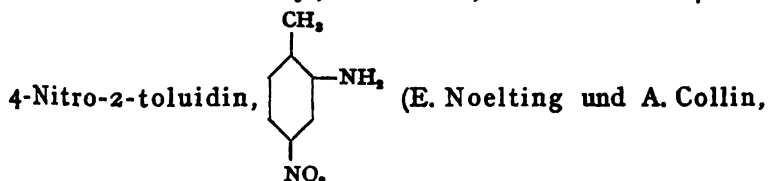


700), intensiv süß. „Sweet-licorice taste, which can be detected in extremely dilute solutions.“ m-Nitranilin wird in Eisessiglösung bromiert.



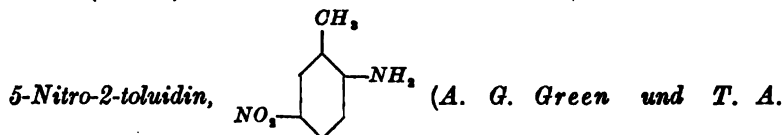
Soc. 50, 1014), nicht süß.

Auch das niedere Homologe, o-Nitranilin, schmeckt nicht süß.



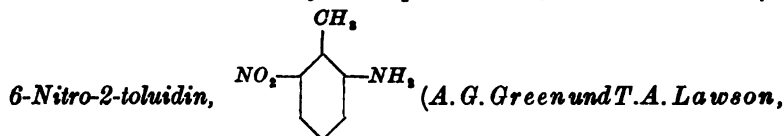
B. 17, 269; A. G. Green und T. A. Lawson, Soc. 50, 1014, siehe unten 6-Nitro-2-toluidin) sehr süß. Eine Lösung von 1 Teil o-Toluidin in

10 Teilen konz. Schwefelsäure wird mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure (1 Mol.) und Schwefelsäure versetzt.

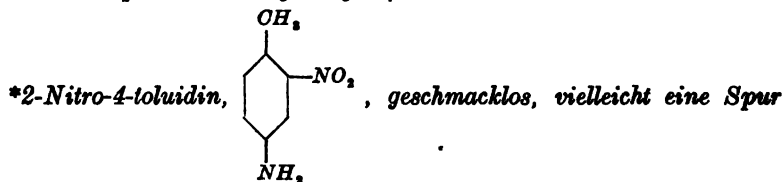


Lawson, Soc. 59, 1014), nicht süß.

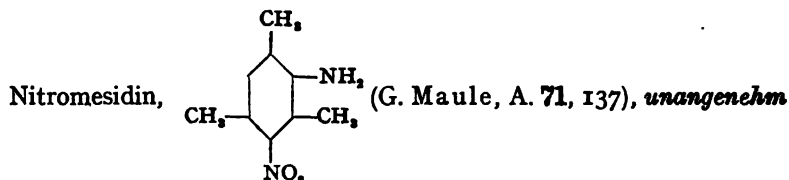
Auch das niedere Homologe, das *p*-Nitrilanilin, schmeckt nicht süß.



Soc. 59, 1014), nicht süß. „It differs from the *para*-compound in being tasteless, the latter having an intensely sweet taste which is not possessed by any of the other nitrotoluidines.“

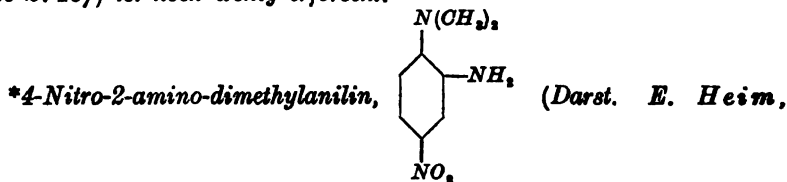


bitter.



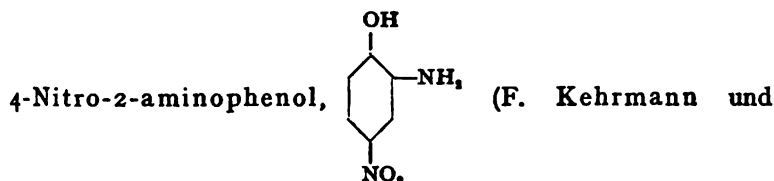
bitter. Dinitromesitylen wird in alkoholischer Lösung mit Schwefelammon im Autoklaven auf 100° erhitzt.

Es wäre wichtig, den Geschmack der übrigen Nitrotoluidine, den der Nitroxyldine und namentlich der Nitrophenylendiamine kennen zu lernen; denn der Einfluß einer Aminogruppe auf den Geschmack von Süßstoffen (siehe S. 107) ist noch wenig erforscht.

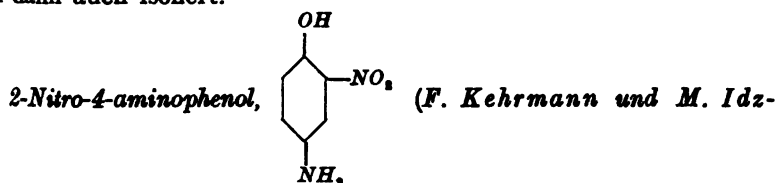


B. 21, 2308), geschmacklos.

Der Mangel an Geschmack ist um so auffallender, als die Substanz in Wasser etwas löslich ist.

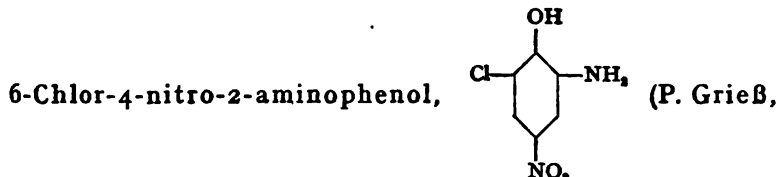


E. Gauhe, B. **30**, 2132; F. Kehrman und M. Idzkowska, B. **32**, 1066; Darst. C. Stuckenberg, A. **205**, 72), intensiv süß. Man reduziert 2,4-Dinitrophenol mit Schwefelammon. Bei der Darstellung des isomeren 2-Nitro-4-aminophenols nach P. Friedländer und M. Zeitlin (B. **27**, 196) entsteht auch etwas 4-Nitro-2-aminophenol. Letzteres wurde in den Mutterlaugen von K. und I. an seinem Geschmack erkannt und dann auch isoliert.



kowska, B. **32**, 1066), geschmacklos.

Die Geschmacklosigkeit ist sehr auffallend, weil die Substanz eine Kombination von o-Nitrophenol und m-Nitranilin, also zweier Süßstoffe, darstellt.

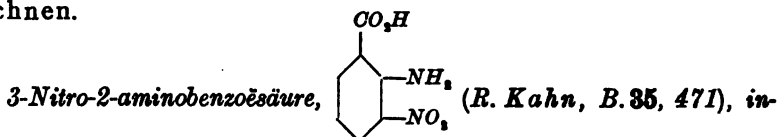


A. **109**, 293), erst süßlich, dann bitter. Man reduziert 6-Chlor-2,4-dinitrophenol mit Schwefelammon.

Den bitteren Beigeschmack verdankt die Verbindung dem Halogen. Genau dieselbe Veränderung beobachtet man beim Übergang von Saccharin in Chlorsaccharin.

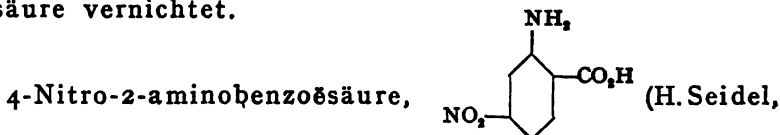
Von den folgenden Nitroanthranilsäuren entsprechen die 3-, 4- und 5-Nitroverbindungen den analogen Nitrotoluidinen sowohl bezüglich der Konstitution wie des Geschmacks. Dagegen schmeckt 6-Nitro-2-aminobenzoësäure zum Unterschiede von 6-Nitro-2-toluidin süß. Letzteres ist zwar ein Derivat des süßen m-Nitranilins, hat aber durch die Methylgruppe — was oft zu beobachten ist, siehe S. 98 — eine Vernichtung seines Geschmacks erlitten. Die entsprechende Säure leitet sich aber nicht nur vom m-Nitranilin, sondern auch von den Süßstoffen o-Nitrobenzoësäure und Anthranilsäure ab, hat also eine

enorme Verstärkung des Süßstoffcharakters zu verzeichnen.



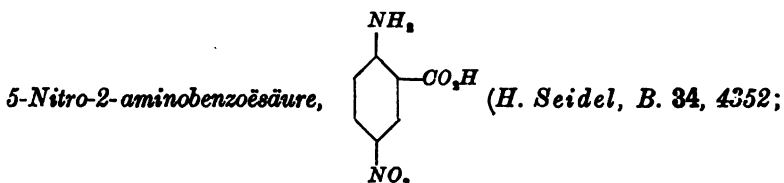
Darstellung aus 3-Nitrophthalimid mit Brom und Alkalilauge.

Die NO₂-Gruppe hat den süßen Geschmack der Anthranilsäure vernichtet.



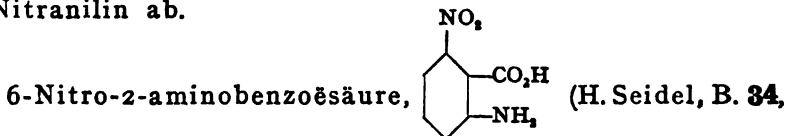
Darstellung aus 4-Nitrophthalimid mit Brom und Alkalilauge.

Die Substanz ist eine Kombination zweier Süßstoffe, des m-Nitranilins und der Anthranilsäure.



Darstellung aus 4-Nitrophthalimid mit Brom und Alkalilauge.

Die NO₂-Gruppe hat wie in der 3-Nitroanthranilsäure den süßen Geschmack der Anthranilsäure vernichtet. Beide Säuren leiten sich nicht von dem süß schmeckenden m-Nitranilin ab.

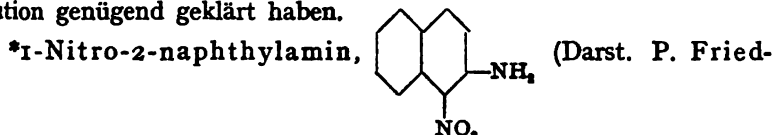


Darstellung aus 3-Nitrophthalimid (S.) oder 3-Nitrophthalaminsäure (K.) mit Brom und Alkalilauge.


„Die Säure sowohl wie ihre überaus leicht in Wasser löslichen Alkalisalze besitzen einen intensiv süßen Geschmack. Der Süßigkeitsgrad ist nach meinen vorläufigen Untersuchungen mindestens 50 mal so stark wie der des Rohrzuckers. Da das m-Nitranilin sowohl wie die o-Aminobenzoësäure süß schmecken (Muspratt und Hofmann, Ann. **57**, 218 (1846); Fritzsche, Ann. **39**, 84 (1841), die 6-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure aber die Konstitution dieser beiden Substanzen in ihrem Molekül vereinigt, so

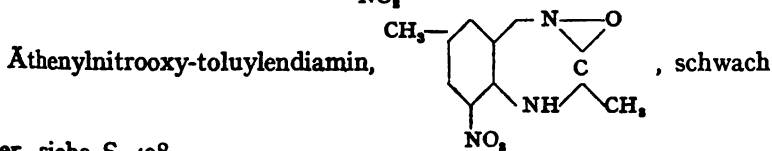
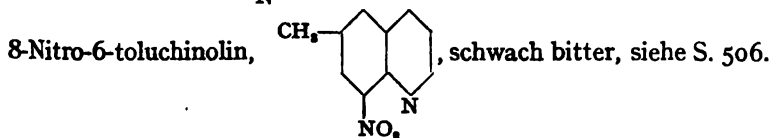
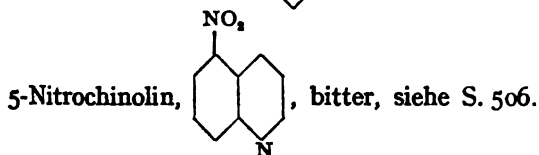
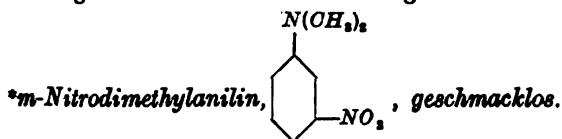
gibt diese Eigenschaft einen bemerkenswerten Fingerzeig für die Synthese künstlicher Süßstoffe“ (K.).

Verfasser hätte noch darauf hinweisen können, daß auch das Molekül der süß schmeckenden *o*-Nitrobenzoesäure in dem der 6-Nitro-2-aminobenzoesäure enthalten ist. Es liegt hier also eine Kombination dreier Süßstoffe vor. Leider sind ähnlich konstituierte Substanzen auch nicht selten geschmacklos, so z. B. das 2-Nitro-4-aminophenol, das eine Kombination des süßen *o*-Nitrophenols und *m*-Nitranilins darstellt. Eine erfolgreiche Synthese stark süß schmeckender Stoffe ist erst möglich, wenn umfangreichste Untersuchungen die Beziehungen von Geschmack zur Konstitution genügend geklärt haben.



länder, H. Heilpern und M. Spielfogel, *Mitteil. d. Techn. Gewerbemuseums, Wien* [2] **8**, 316; *C.* **1899**, I, 288), sehr schwach, aber deutlich süß. Man suspendiert 90 g β -Acetnaphthalid in 120 g Eisessig und gibt unter Eiskühlung 70 g konz. Salpetersäure hinzu. Das 1-Nitro-2-acetnaphthalid wird mit der 3fachen Menge Benzol extrahiert und mit alkoholischer Kalilauge versetzt.

p*-Nitrophenylhydrazin,  (Darst. E. Bamberger und E. Kraus, *B.* **29, 1834), äußerst schwach süß. Man diazotiert *p*-Nitranilin in salzsaurer Lösung und behandelt die Diazolösung mit alkalischer Sulfitlösung.

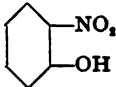


In den letzten drei Verbindungen ist die Nitrogruppe ohne wesentliche Bedeutung für den Geschmack. Sie sind bitter wie fast alle Chinoline bzw. Benzimidazole. Sie werden deshalb im Kapitel X abgehandelt.

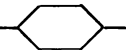
c) Nitrophenole.

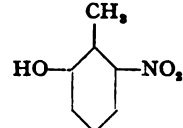
Mit einer Ausnahme (6-Nitro-2-kresol) gehören die untersuchten Nitrophenole einschließlich der schon auf S. 153ff. behandelten Nitroaminophenole der o- und p-Reihe an. Die einfachsten Vertreter der Gruppe schmecken — wenn überhaupt — süß (o- und p-Nitrophenol, 6-Nitro-2-kresol, 3-Nitro-4-kresol). Ein Chloratom gibt bitteren Beigeschmack (6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol); zwei Chloratome führen Geschmacksumschlag nach bitter herbei; zwei Jodatome erzeugen unerträgliche Bitterkeit. Der Geschmack des 4,6-Dibrom-2-nitrophenols (schwach süß) müßte kontrolliert werden. Das Verhalten der Halogene entspricht also im allgemeinen den S. 112 gegebenen Regeln.

Unter den Carbonsäuren befinden sich verschiedene Abkömmlinge des m-Nitrophenols, die sämtlich nicht süß schmecken.

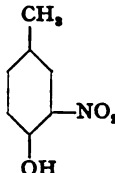
o-Nitrophenol,  (J. Fritzsche, A. 110, 152), süß *aromatisch*.

Man nitrirt Phenol mit verdünnter Salpetersäure und trennt die flüchtige o-Verbindung mit Wasserdampf von der nichtflüchtigen p-Verbindung.

p-Nitrophenol,  (J. Fritzsche, A. 110, 159), süßlich *und dann brennend*. Man nitrirt Phenol. Reinigung über das Natriumsalz oder durch Umkrystallisieren aus Salzsäure.

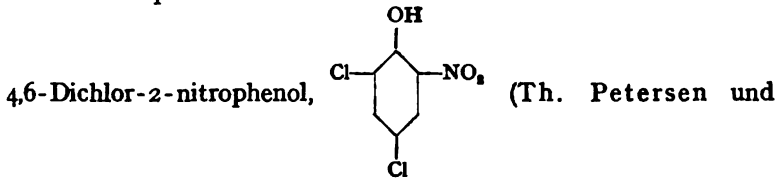
6-Nitro-2-kresol,  (C. Ullmann, B. 17, 1961),

intensiv süß. Man diazotiert eine Lösung von 7,6 g 6-Nitro-2-toluidin und 27,4 g Schwefelsäure in 280 g Wasser in üblicher Weise mit 3,7 g Natriumnitrit, gelöst in 30 g Wasser. Nach einigen Stunden erhitzt man sehr langsam zum Kochen.

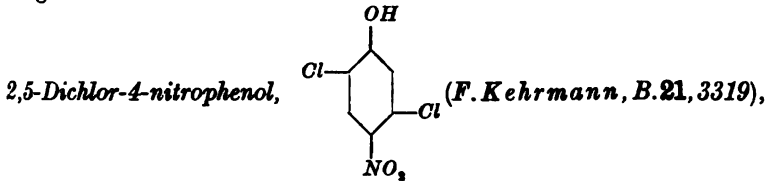
*3-Nitro-4-kresol,  (Darst. R. Brasch und G. Freyß,

B. 24, 1960), *brennend*, schwach süß. Man löst 375 g p-Toluidin in 1900 g Wasser und 465 g Salpetersäure (52 %), gibt nach dem Erkalten noch 465 g Salpetersäure hinzu und diazotiert unter guter Kühlung mit einer

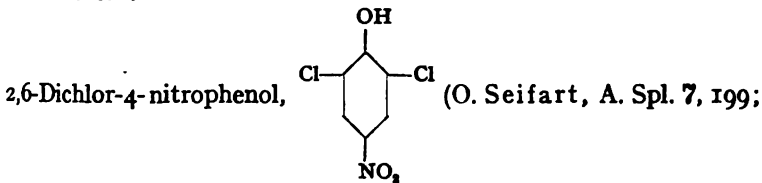
Lösung von 243 g Natriumnitrit in 500 g Wasser. Man destilliert das Produkt im Dampfstrom über.



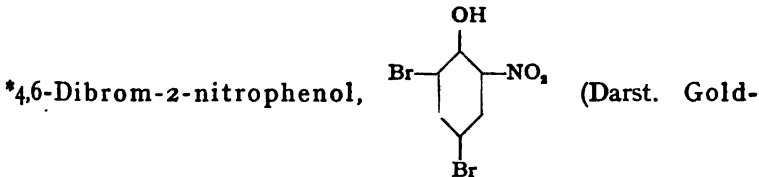
R. Baehr, A. **157**, 163; Darst. F. Fischer, A. Spl. **7**, 185). „Nadeln, welche bitter schmecken wie alle diese Nitrokörper.“ (P. und B.) 2,4-Dichlorphenol wird in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen.



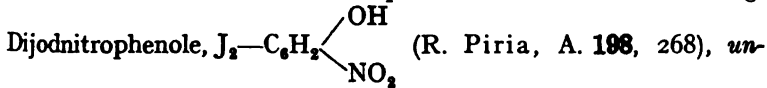
nicht bitter. Man trägt 2,5-Dichlor-4-nitrosophenol in gekühlte starke Salpetersäure ein.



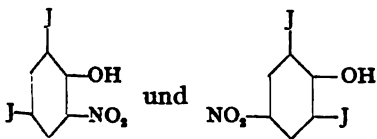
Darst. A. Kollrepp, A. **234**, 8), sehr bitter. Man behandelt p-Nitrophenol mit Salzsäure und Kaliumchlorat.



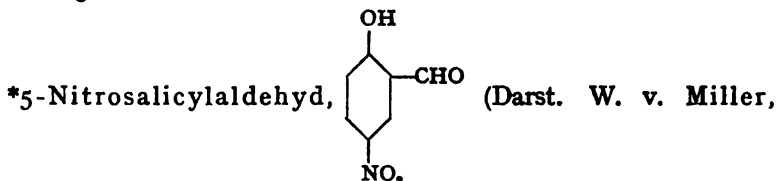
stein, J. r. **10**, 354). Bei Zusatz von etwas Soda schwach, aber deutlich süß. Man bromiert 2-Nitrophenol in alkoholischer Lösung.



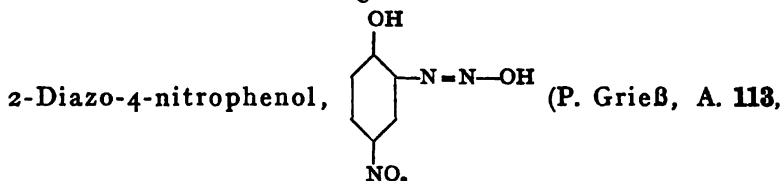
erträglich bitter. 3(?)-Nitrosalicylsäure wird mit Jod und Kalilauge behandelt. Es entstehen die Kaliumsalze zweier Isomeren, vielleicht



Den Übergang von süß zu bitter finden wir auch bei der Jodierung des Resorcins und Saccharins.

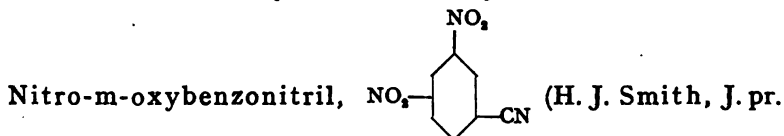


B. 20, 1928; C. Täge, B. 20, 2109), sehr schwach süß. Eine eisessigsaurer Lösung von Salicylaldehyd wird mit rauchender Salpetersäure behandelt. Trennung vom 3-Nitrosalicylaldehyd durch die Natriumsalze oder die Natriumbisulfidverbindungen.



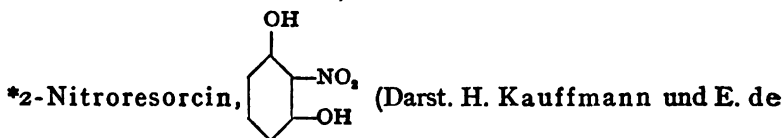
211), süßlich-bitter. Man behandelt das entsprechende Nitroaminophenol in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure.

Die Verbindung ließ sich aus Wasser nur unter Zersetzung umkristallisieren, war also möglicherweise nicht ganz rein.

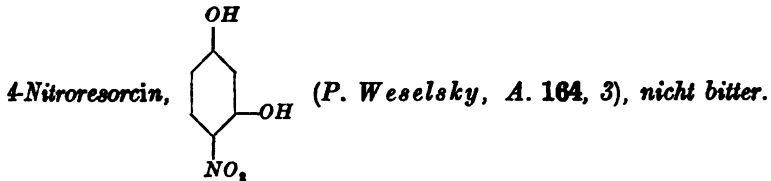


N. F. 16, 228), bitter-süß und zuletzt etwas scharf. Man löst m-Oxybenzotrinitril in rauchender Salpetersäure auf.

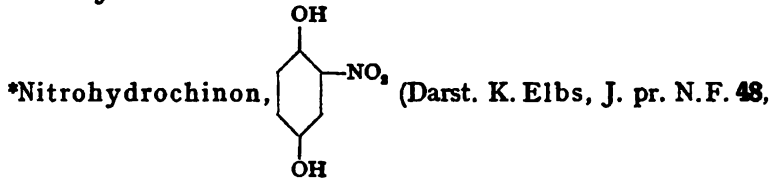
Der stark süße Geschmack der mehrwertigen Phenole wird durch den Eintritt der NO_2 -Gruppe sehr abgeschwächt oder schlägt sogar in bitter um. Dies ist auffallend, weil sämtliche Verbindungen vom süßen o-Nitrophenol derivieren. Die vicinale Stellung scheint oft dem süßen Geschmack schädlich zu sein; cf. S. 102.



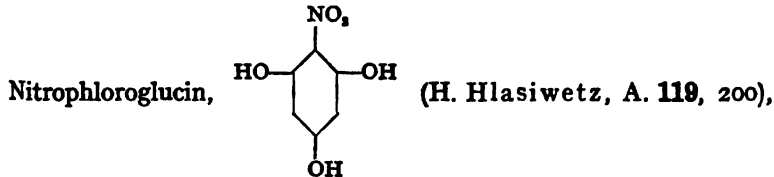
Pay, B. 37, 725), schwach süß. In 150 g rauchender Schwefelsäure ($d = 1,875$) löst man auf dem Wasserbade nach und nach 22 g gepulvertes Resorcin auf und tropft unter Rühren eine Mischung von 12,6 g Salpetersäure ($d = 1,52$) und 40 g rauchender Schwefelsäure zu. Nach einiger Zeit verdünnt man je 100 g des Reaktionsgemisches mit 60 g Wasser und destilliert mit Wasserdampf.



Man dunstet die ätherische Lösung, welche bei der Darstellung des Resazurins entsteht, ein. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiacetat geklärt, mit Schwefelsäure entbleit und ausgeäthert. Reinigung über das Baryumsalz.



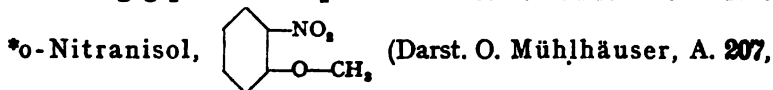
179), schwach süß. Man läßt eine Lösung von 25 g o-Nitrophenol, 50 g Natriumhydrat und 50 g Ammonpersulfat in 1½ l Wasser 2 Tage stehen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an, entfernt Nitrophenol durch einen Dampfstrom und extrahiert die zurückbleibende Flüssigkeit mit Äther.



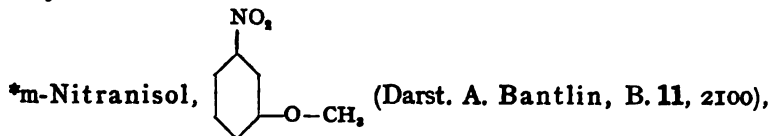
schwach bitter. Phloroglucin wird mit schwacher Salpetersäure behandelt.

d) Nitrophenoläther.

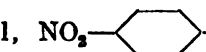
Die bislang geprüften Nitrophenoläther des Benzols schmecken süß.

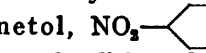


237), *angenehm und* stark süß. Man erhitzt 139 g o-Nitrophenol, 57 g Kalihydrat und 142 g Jodmethyl mit dem doppelten Volumen des letzteren an Methylalkohol unter 200 mm Überdruck.

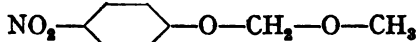


angenehm und stark süß. Das Kaliumsalz des m-Nitrophenols wird in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Methyljodid am Rückflußkühler gekocht.

*p-Nitranisol, NO_2 --O-CH₃ (Darst. Zd. H. Skraup, M. 6, 761), *angenehm und stark süß*. Aus p-Nitrophenol durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge.

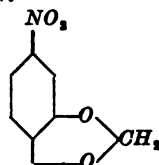
*p-Nitrophenetol, NO_2 --O-C₂H₅ (Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert), deutlich süß. Man erhitzt p-Nitrophenol mit alkoholischem Natron und Äthylbromid im Autoklaven auf 100°.

p-Nitrophenolmethoxymethyläther,

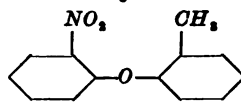


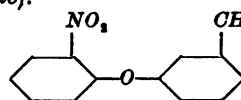
(P. Hoering und Fr. Baum, Berlin, D.R.P. 209608, Kl. 12q, 2. Mai 1907), süß. Zu einer Mischung von 137 g p-Nitrophenol und 200 g Eitelalkohol gibt man eine Lösung von 23,5 g Natrium in 250 g Eitelalkohol darauf nach und nach unter Kühlung 80,5 g Chlormethyläther. Man destilliert dann das Lösungsmittel ab, fügt Wasser hinzu, äthert das Reaktionsprodukt aus, wäscht es mit Natronlauge usw.

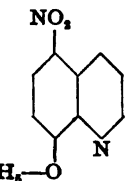
Den Geschmack von Nitrobrenzcatechinmethylenäther,



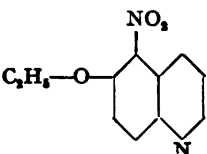
Nitropiperonylsäurenitril (F. Haber, B. 24, 625) und ähnlichen Verbindungen kennen zu lernen, wäre von Wichtigkeit.

2-Nitro-2'-methylphenyläther,  (A. N. Cook, Am. Soc. 23, 807), ölig (oily taste).

2-Nitro-3'-methylphenyläther,  (A. N. Cook, Am. Soc. 23, 810), ölig.

8-Äthoxy-5-nitrochinolin,  (G. N. Vis, J. pr. N. F. 48,

28), *widerlich bitter*, siehe S. 507.

6-Äthoxy-5-nitrochinolin,  (G. N. Vis, J.

pr. N. F. 48, 28), intensiv süß. p-Äthoxychinolin wird mit der 5 fachen Menge Salpetersäure (d = 1,52) erhitzt.

Die Substanz gehört zu den wenigen süß schmeckenden Chinolinderivaten. In ihr erhält der physiologische Charakter der Nitrophenoläther, welcher Süßigkeit verleiht, das Übergewicht über den der Chinoline, welcher Bitterkeit bewirkt. Siehe S. 122.

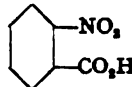
e) Nitrocarbonsäuren.

Wir machen darauf aufmerksam, daß man vielfach den Eigengeschmack von Säuren erst durch Prüfung des Natriumsalzes kennen lernt (S. 40 und S. 298).

Unter den aromatischen Nitrocarbonsäuren überwiegen die bitteren Verbindungen kolossal. Namentlich schmecken die Derivate der m-Nitrobenzoësäure bitter. Süß sind nur o-Nitrobenzoësäure, ferner 2-Nitro-3-oxybenzoësäure und 2-Nitro-m-cumarsäure, die vom süßen o-Nitrophenol bzw. der ebenso schmeckenden o-Nitrobenzoësäure derivieren, und schließlich die 4- und 6-Nitro-2-aminobenzoësäure (S. 154), die beide gleichzeitig 2 Süßstoffen, dem m-Nitranilin und der Anthranilsäure, entstammen.

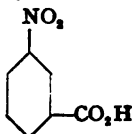
Alle nitrierten Naphtalincarbonsäuren schmecken bitter.

Carbonsäuren des m-Nitrophenols scheinen niemals süß zu schmecken.

o-Nitrobenzoësäure,  (P. Grieb, A. 166, 133; Darst.

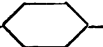
P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting, B. 12, 443), süß. Auch das Baryumsalz schmeckt süß. „Als besonders charakteristisch für die Metanitrobenzoësäure möchte auch noch deren intensiv süßer, zuckerartiger Geschmack zu erwähnen sein, welcher, und zwar in einem noch höheren Grade, auch ihren Salzen eigen ist. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung sehr auffallend von den beiden ihr isomeren Säuren: der Orthonitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure, welche beide, namentlich aber die letztere, wie ja auch fast alle anderen aromatischen Nitroverbindungen, intensiv bitter schmecken“ (A. 166, 133). Man kocht 500 g o-Nitrotoluol einen Tag lang mit 650 g Permanganat und 25 l Wasser, dann mit 850 g Permanganat und 25 l Wasser einen weiteren Tag, verjagt das unveränderte Nitrotoluol, dampft das Filtrat auf ca. 10 l ein und fällt mit Salzsäure.

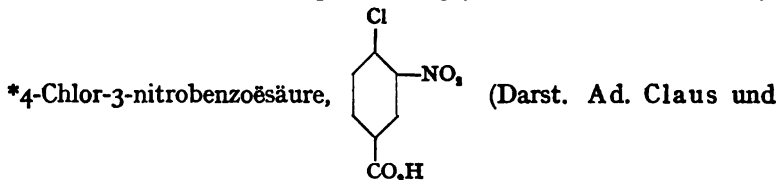
Anmerkung. Die Bezeichnungen Ortho und Meta müssen miteinander vertauscht werden.

m-Nitrobenzoësäure,  (P. Grieb, A. 166, 133; Darst.

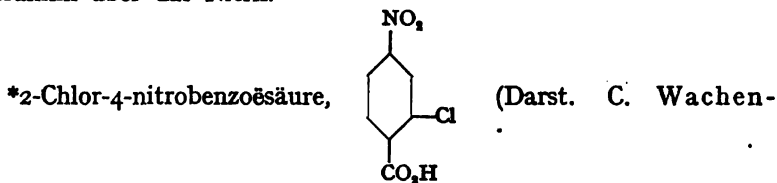
H. Hübner, A. 222, 72), bitter. Man kocht Benzoësäure längere Zeit mit Salpetersäure (d = 1,5), dampft ab und reinigt die Säure mittels des Natriumsalzes.

Anmerkung. Meines Erachtens hat die Säure einen schwach süßen Vorgeschmack.

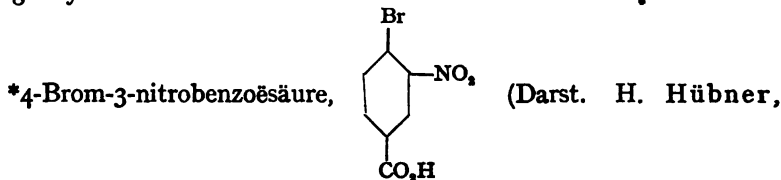
p-Nitrobenzoësäure, NO_2 -- CO_2H (P. Grieb, A. 166, 133; B. 8, 528; Darst. P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting, B. 12, 443; A. Michael und T. H. Norton, B. 10, 580), bitter. Man kocht p-Nitrotoluol mit Permanganatlösung (siehe o-Nitrobenzoësäure!).



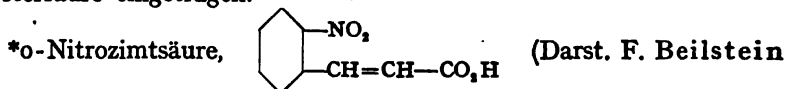
H. Kurz, J. pr. N. F. 37, 197). Natriumsalz bitter. Aus 4-Chlor-3-nitranilin über das Nitril.



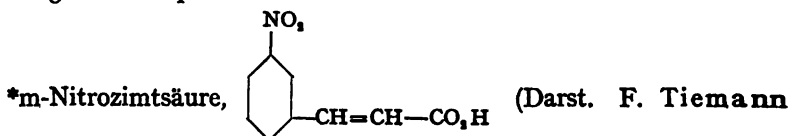
dorf, A. 185, 275), bitter. 2-Chlor-4-nitrotoluol wird mit Permanganatlösung oxydiert.




J. Ohly und O. Philipp, A. 143, 248). Natriumsalz bitter. 4-Brom-3-nitrotoluol wird oxydiert. p-Brombenzoësäure wird in rauchende Salpetersäure eingetragen.

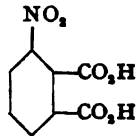


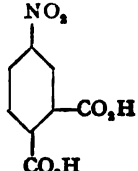
und A. Kuhlberg, A. 163, 125; C. L. Müller, A. 212, 126), geschmacklos; Natriumsalz schwach bitter. Man nitriert Zimtsäure; Trennung von der p-Säure durch den Ester.

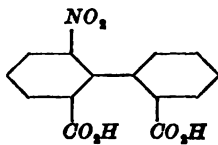


und J. Oppermann, B. 13, 2060), sehr schwach bitter; Natrium desgleichen. Darstellung aus m-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

p*-Nitrozimtsäure, NO_2 -- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ (Darst. F. Beilstein und A. Kuhlberg, A. **163, 126; C. L. Müller, A. **212**, 126), *geschmacklos*; Natriumsalz bitter.

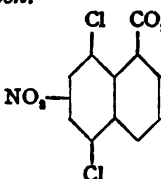
*3-Nitrophthalsäure,  (Darst. H. Seidel und J. C. Bittner, M. **23**, 418), bitter. Man nitriert Phthalsäureanhydrid.

*4-Nitrophthalsäure,  (Darst. H. Seidel und J. C. Bittner, M. **23**, 413), bitter. Man nitriert Phthalsäureanhydrid.

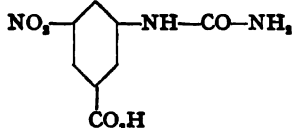
o-Nitrodiphensäure,  (J. Schmidt und A. Kämpf, B. **36**, 3737), *nicht bitter*.

Erst die Prüfung des Natriumsalzes könnte über den Geschmack Aufschluß geben. Die übrigen untersuchten Derivate der Diphensäure schmecken wie sie selbst, ausnahmslos bitter (siehe S. 299, 307).

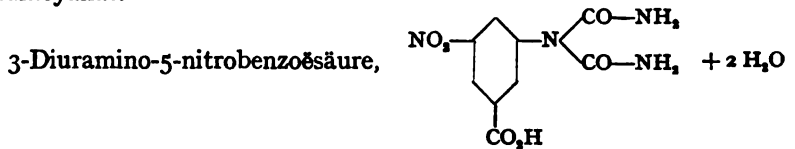
m- und *p*-Nitrodiphensäure (J. Schmidt und A. Kämpf, B. **36**, 3734 bzw. 3732) *sind nicht gekostet worden*.

5,8-Dichlornitro- α -naphthoësäure,  (A. G. Ek-

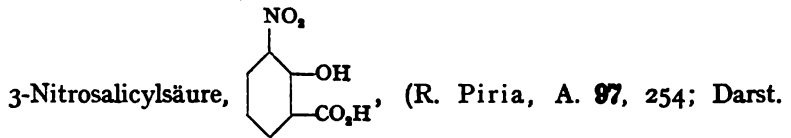
strand, J. pr. N. F. **38**, 255), intensiv bitter. „Leiseste Spur erregt andauernden Ekel.“ Ähnlich der Trinitro- α -naphthoësäure „hatte auch diese Nitro-dichlor- α -naphthoësäure einen intensiv bitteren Geschmack, so daß schon die geringste Spur davon einen lebhaften Ekel hervorrief. Die übrigen untersuchten Derivate der α -Naphthoësäure zeigen dieses Verhalten nicht“. 5,8-Dichlor-1-naphthoësäure wird mit roter rauchender Salpetersäure behandelt.

5-Nitro-3-uraminobenzoësäure,  + H_2O

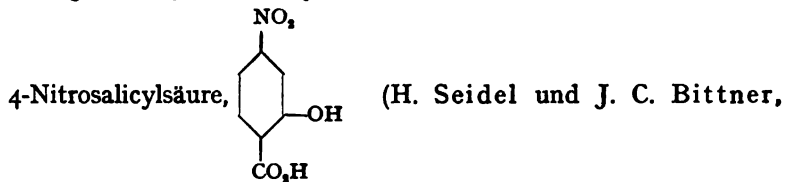
(P. Grieß, B. 17, 2185), bitter. Aus 5-Nitro-3-aminobenzoësäure mit Kaliumcyanat.



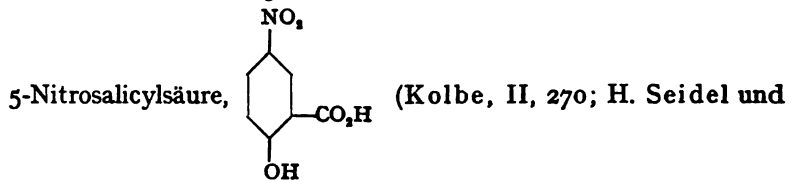
(P. Grieß, B. 17, 2186), bitter.



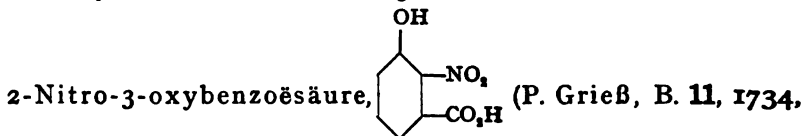
R. Hirsch, B. 33, 3240), *zusammenziehend und* sehr bitter. Aus den Mutterlaugen der 5-Nitrosalicylsäure.



Verkochen der Diazolösung.



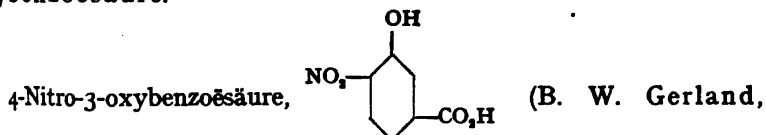
sauer, bitter *und adstringierend* (K); *adstringierend* (S. und B.). In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g Salicylsäure in 300 g konzentrierter Schwefelsäure wird allmählich ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44° Be') und 270 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Man saugt den Krystallbrei ab, kocht ihn mehrmals mit viel Wasser aus und krystallisiert ihn aus Eisessig um.



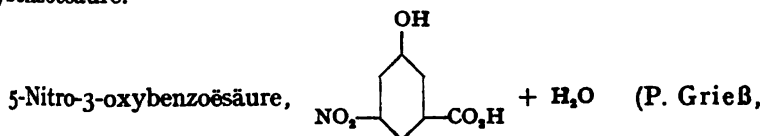
Darst. B. 20, 407; P. Thieme, J. pr. N. F. 43, 467; G. Luff, B. 23, 297), intensiv süß. „Bemerkenswert ist noch, daß die γ-Oxynitrobenzoësäure und auch deren Salze denselben intensiv süßen Geschmack besitzen wie die o-Nitrobenzoësäure“ (Grieß). Eine Lösung von 10 g m-Oxybenzoësäure in möglichst wenig kochendem Wasser wird mit

100 ccm Salpetersäure (d = 1,045) eine Viertelstunde gekocht. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen, die wiederum filtrierte Lösung durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz verwandelt und dessen Lösung stark konzentriert. Man fällt isomeres Salz durch Alkohol aus, dunstet ein und löst den Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser. Es krystallisiert zunächst das Salz der 5-Nitro-3-oxybenzoësäure aus, während das der 2-Nitrosäure gelöst bleibt.

Die Säure ist eine Kombination dreier Süßstoffe, des o-Nitrophenols, der o-Nitrobenzoësäure und der m-Oxybenzoësäure.

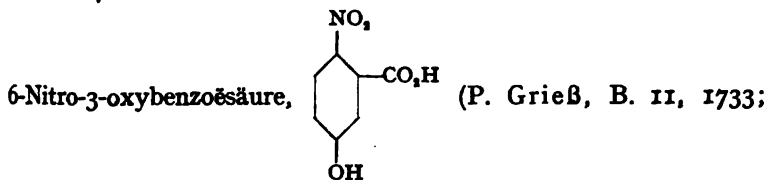


A. 81, 192; Darst. P. Grieb, B. 20, 406), *widrig* bitter. Man nitriert m-Oxybenzoësäure.



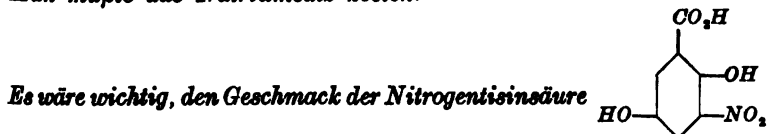
B. 20, 407; G. Luff, B. 22, 297), sauer *und zusammenziehend*. Darstellung siehe 2-Nitro-3-oxybenzoësäure.

Man müßte das Natriumsalz kosten!

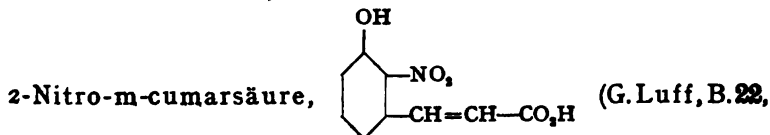


G. Luff, B. 22, 297), sauer. Man kocht 6-Nitro-3-aminobenzoësäure mit Kalilauge.

Man müßte das Natriumsalz kosten!

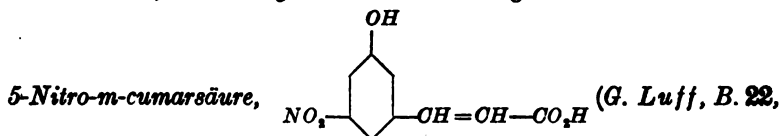


(A. Klemenc, M. 33, 1243) und ihrer Derivate kennen zu lernen.



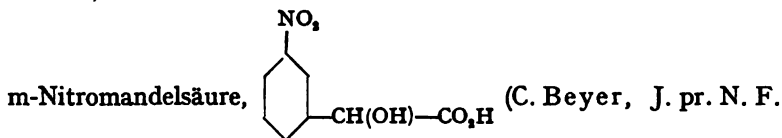
293), intensiv süß. Man trägt allmählich Kalisalpeter (1 Mol.) in

die Lösung von 30 g m-Aminozimtsäure in 150 g konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung ein, gießt dann in Wasser, versetzt mit überschüssigem Natriumnitrit, läßt einige Zeit stehen und kocht darauf mit Wasser. 2-Nitrocumarsäure krystallisiert zuerst aus. Das Filtrat wird mit Zinkcarbonat gekocht. Das Salz der 2-Nitrocumarsäure scheidet sich aus, das der 5-Nitrosäure bleibt gelöst.

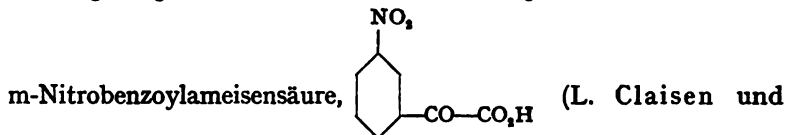


293), nicht süß. Darstellung siehe oben!

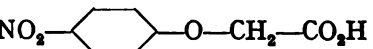
Es wäre wichtig, den Geschmack der übrigen Nitrocumarsäuren, besonders den der 3-Nitro-o-cumarsäure (W. v. Miller und F. Kinkelin B. 22, 1706) kennen zu lernen.



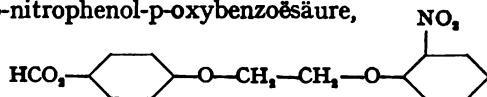
31, 396), stark sauer, dann intensiv bitter. Aus m-Nitrobenzaldehyd durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung.



C. M. Thompson, B. 12, 1945), stark bitter, desgleichen die Salze. m-Nitrobenzoylcyamid wird mit kalter konzentrierter Salzsäure in das Amid, letzteres durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in die Säure übergeführt.

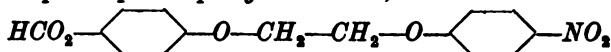
p-Nitrophenoxylessigsäure,  (P. Fritzsche, J. pr. N. F. 20, 290), bitter *zusammenziehend*. Darstellung aus p-Nitro-phenolnatrium mit chloressigsäurem Natrium.

Äthylen-o-nitrophenol-p-oxybenzoësäure,



(E. Wagner, J. pr. N. F. 27, 222). Salze schmecken bitter. Darstellung aus Bromäthylen-o-nitrophenyläther mit Kalium-p-oxybenzoësäureäther usw.

Äthylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësäure,



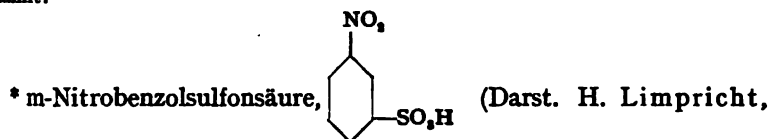
(E. Wagner, J. pr. N. F. 27, 225). Das Natriumsalz hat schwach alkalischen, hinterher sehr kratzenden Geschmack.

Den geschmacklosen Ester der Säure siehe S. 445.

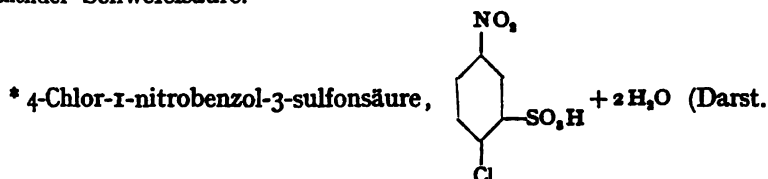
1) Nitrosulfonsäuren.

Aromatische Nitrosulfonsäuren schmecken bitter.

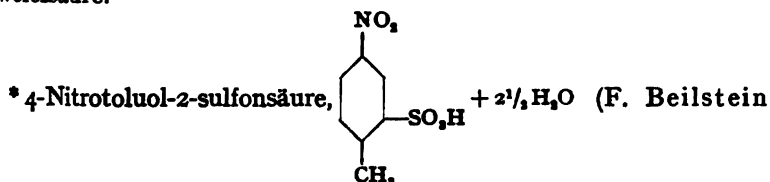
Es sind namentlich viele Derivate der m-Nitrobenzolsulfonsäure bekannt.



A. 177, 60). Natriumsalz bitter. Darstellung aus Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure.

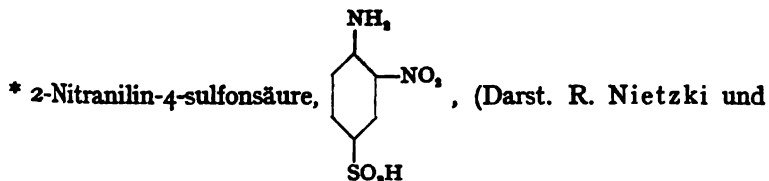
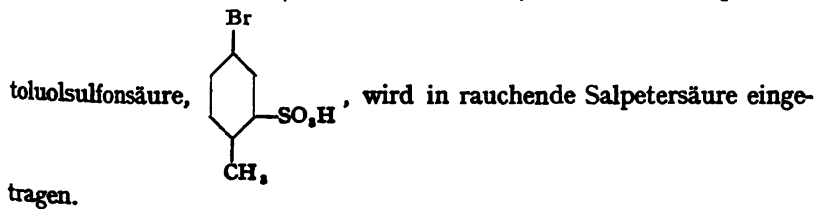


A. Claus und Chr. Mann, A. 265, 88; P. Fischer, B. 24, 3194). Natriumsalz intensiv bitter. Aus p-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure.



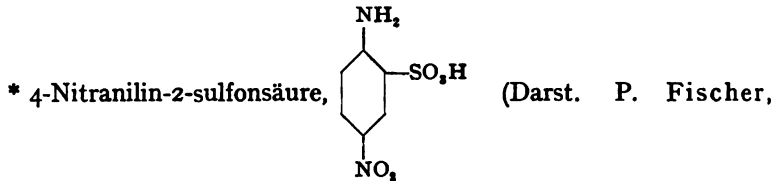
und A. Kuhlberg, A. 155, 8). Kaliumsalz stark bitter. Aus p-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure.

Nitro-p-bromtoluolsulfonsäure, CH₃-C₆H₃Br(NO₂)SO₃H (H. Hübner und Fr. C. G. Müller, Ztschr. f. Chem. 1871, 299; H. Hübner und J. Post, A. 169, 22). Säure und Salze *furchtbar* bitter. p-Brom-

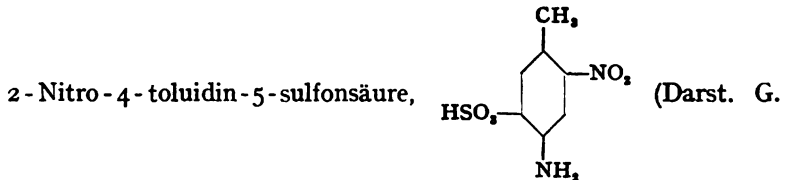
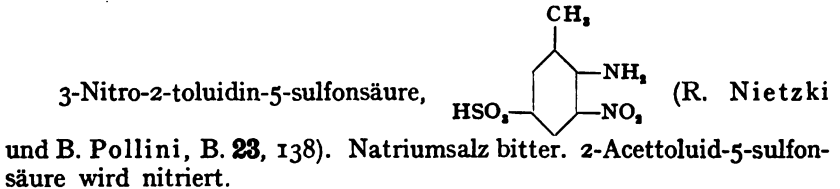


Th. Benckiser, B. 18, 294; R. Nietzki und Zd. Lerch, B. 21,

3220). Kaliumsalz bitter. Acetanilid wird mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert. Das Reaktionsgemisch wird nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nitriert.



B. **24**, 3789). Kaliumsalz äußerst bitter. 4-Chlornitrobenzol-3-sulfonsäure wird mit alkoholischem Schwefelammon auf 130° erhitzt.

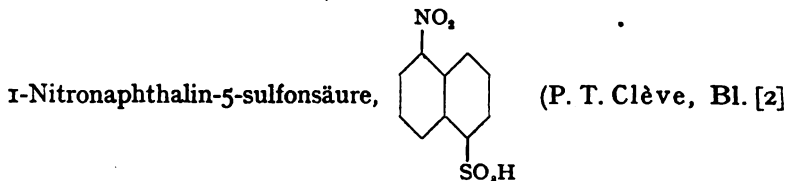


Foth, A. **230**, 300). Ammonsalz stark bitter. o-Nitro-p-toluidin wird mit rauchender Schwefelsäure auf 135—150° erhitzt.

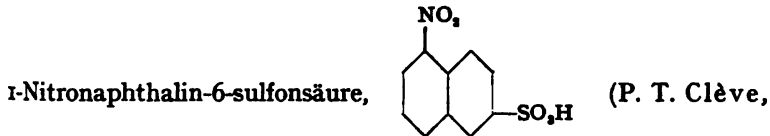
2-Nitro-2'-methylphenyläthersulfonsäure, $\text{NO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$ (A. N. Cook, Am. Soc. **23**, 808), intensiv bitter.

2-Nitro-3'-Methylphenyläthersulfonsäure, $\text{NO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$ (A. N. Cook, Am. Soc. **23**, 811), schwach bitter.

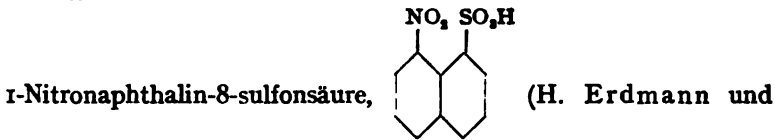
2-Nitro-4'-Methylphenyläthersulfonsäure, $\text{NO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$ (A. N. Cook, Am. Soc. **23**, 812), schwach bitter.



24, 506; H. Erdmann und C. Süvern, A. **275**, 235, 246), sehr bitter. α -Naphthalinsulfonsäurechlorid wird in —5° kalte Salpetersäure ($d = 1,475$) eingetragen. Das Gemisch von 1,5- und 1,8-Nitronaphthalinsulfonchlorid wird mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. In Lösung geht die 1,5-Verbindung. Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 130° entsteht die freie Säure.



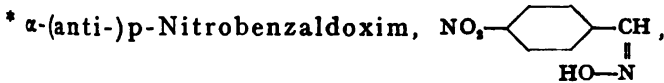
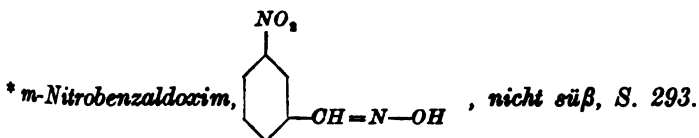
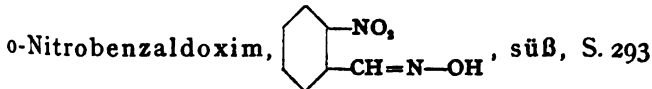
Bl. [2] **26**, 444), bitter. Entsteht beim Nitrieren von β -Naphthalin-sulfonsäure.



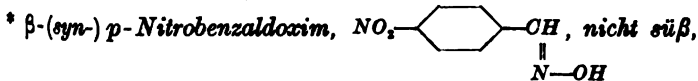
C. Süvern, *A.* **275**, 239), schmeckt bitter „wie alle Nitronaphthalin-sulfonsäuren“. Darstellung siehe 1-Nitronaphthalin-5-Sulfonsäure.

Es wäre nicht unwichtig, den Geschmack von Nitroderivaten der Pseudocumol- und p-Cymolsulfonsäure, deren Salze süß schmecken (S. 386), festzustellen, um zu sehen, ob die NO₂-Gruppe wie so oft einen Geschmacksumschlag nach bitter bewirkt (cf. S. 102). Ferner müssten Sulfonsäuren des süßen m-Nitranilins und analoger Substanzen gekostet werden, um die Geschmacksveränderung zu studieren.

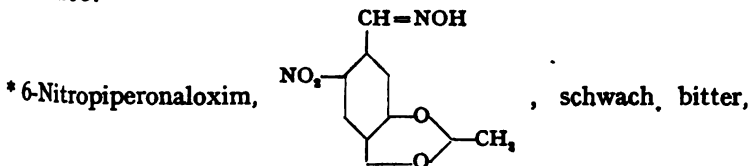
Folgende Verbindungen werden an anderer Stelle beschrieben:



schwach süß, S. 293.

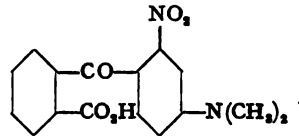


S. 293.



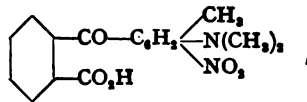
S. 295.

* 2'-Nitro-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure,

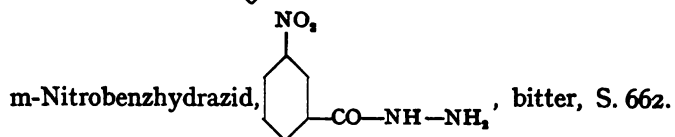
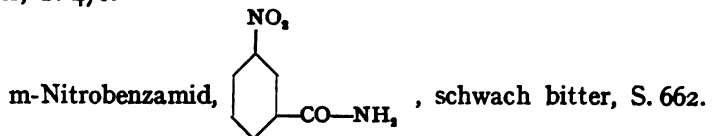
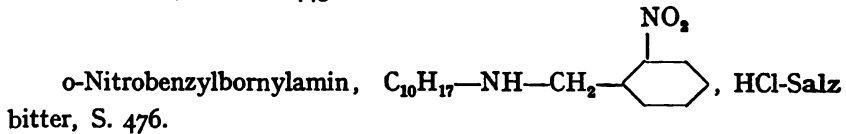
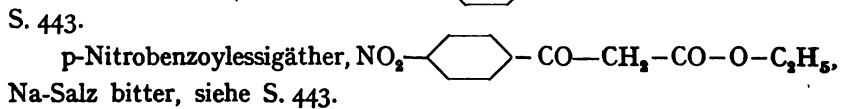
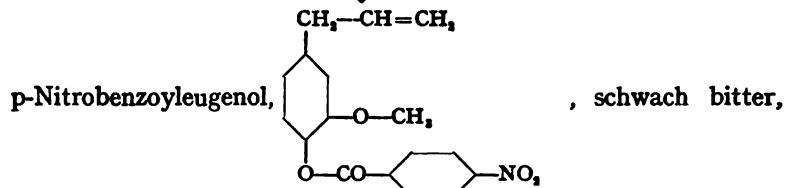
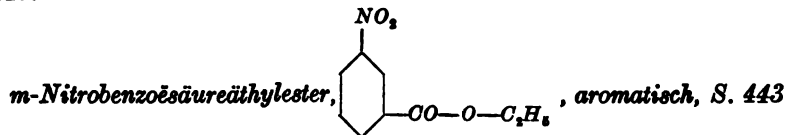
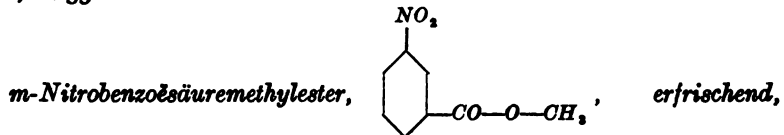


bitter, S. 330.

Nitro-2'-methyl-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure,



bitter, S. 331.



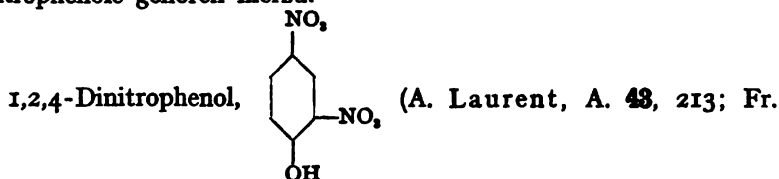
2. Dinitroverbindungen.

Aromatische Dinitroverbindungen schmecken bitter. Ausgenommen sind nur o-Nitrodiazobenzolsäure (S. 176) und o-Nitrophenyl-nitroäthanolnatrium (S. 146), die das Gemeinsame haben, daß sie Orthoverbindungen sind, und daß die eine ihrer Nitrogruppen einer Seitenkette angehört (cf. S. 146).

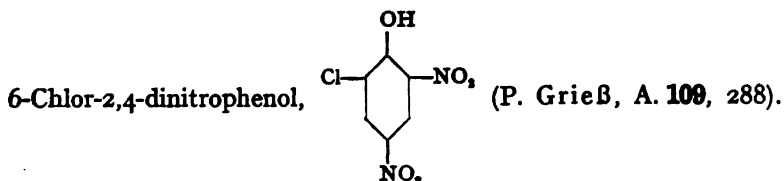
Sebacinsäuredinitranilid (G. Gehring, J. 1887, 1839), das durch Nitrierung von Sebacinsäureanilid entsteht, soll intensiv süß schmecken. Der Schmelzpunkt des Sebacinsäureanilids liegt bei 198° der des Dinitranilids, das doch höher schmelzen müßte, wird bei 116° angegeben. Es liegt deshalb die Wahrscheinlichkeit vor, daß der Forscher m-Nitranilin (Schmelzpunkt 114°) in Händen gehabt hat. Sebacinsäuredinitranilid sollte bitter oder geschmacklos sein.

a) Dinitrophenole.

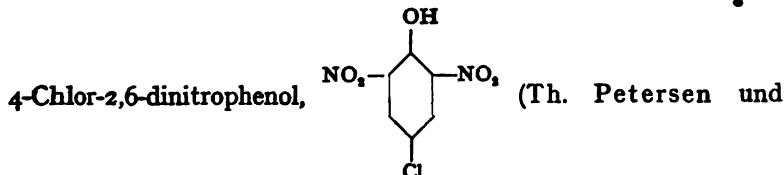
Die bislang bekannten Derivate des bitteren m-Dinitrobenzols (S. 176) schmecken bitter. Fast alle der folgenden Dinitrophenole gehören hierzu.



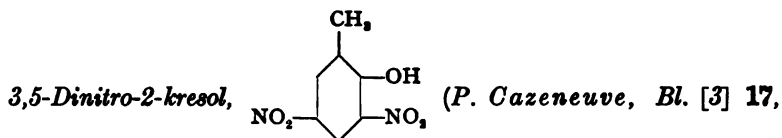
Reverdin und Harpe, conf. Beilstein, II, 684), *anfangs geschmacklos, zuletzt* sehr bitter. Phenol wird mit konzentrierter Schwefelsäure auf 110° erhitzt. Man gibt Wasser zu dem Reaktionsgemisch und nitriert es mit verdünnter Salpetersäure.



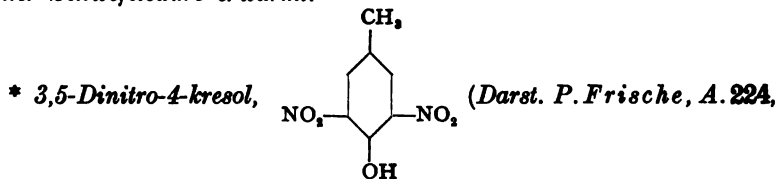
Der Geschmack ist wie der der Pikrinsäure intensiv bitter. Darstellung durch Chlorierung von 2,4-Dinitrophenol.



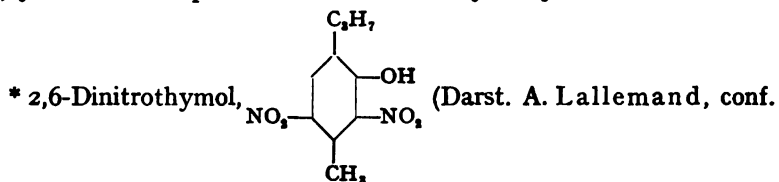
R. Baehr, A. 157, 158), bitter. p-Chlorphenol wird nitriert.



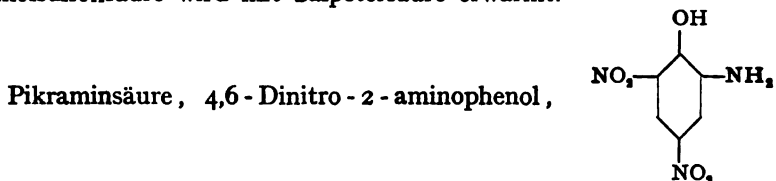
200; C. r. 110, 961; Darst. R. H. C. Nevile und A. Winther, B. 18, 1946), stechend, nicht bitter. *o*-Kresol-5-sulfonsäure wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt.



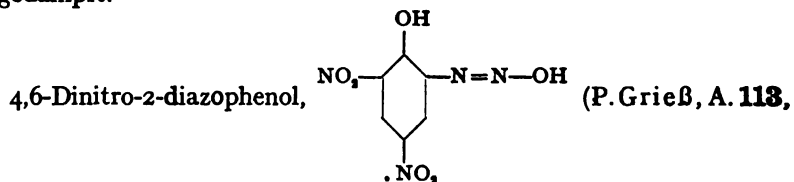
139), geschmacklos. *p*-Kresol wird in Eisessiglösung nitriert.



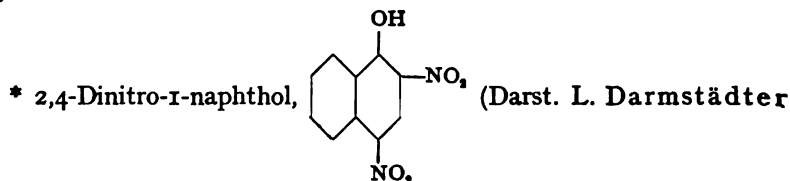
Beilstein, II, 773), brennend bitter. Eine wässrige Lösung von Thymolsulfonsäure wird mit Salpetersäure erwärmt.



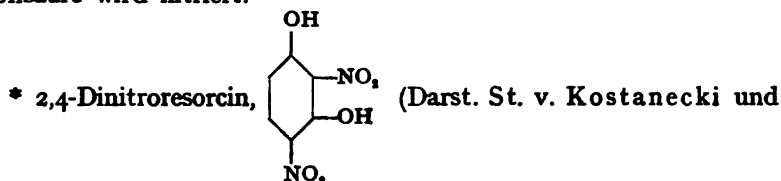
(A. Girard, A. 88, 281; C. r. 36, 421), schwach bitter. Eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure wird mit überschüssigem Schwefelammon eingedampft.



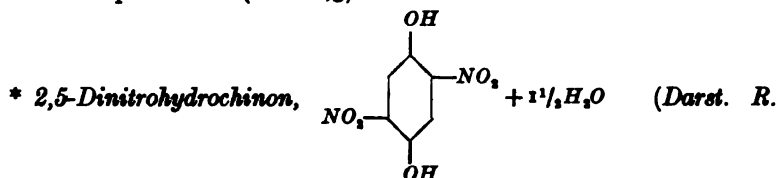
207), schwach bitter. Pikraminsäure wird diazotiert.



und H. Wichelhaus, A. 152, 299), sehr schwach bitter. α -Naphthol-sulfonsäure wird nitriert.

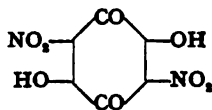


B. Feinstein, B. 21, 3122), schwach bitter. Dinitrosoresorcin wird mit kalter Salpetersäure ($d = 1,3$) behandelt.



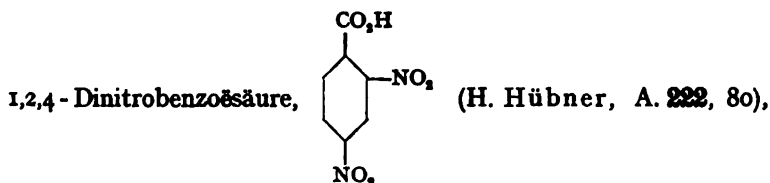
Nietzki, A. 215, 143), nicht süß.

Nitranilsäure, 3,6-Dinitro-2,5-dioxychinon,

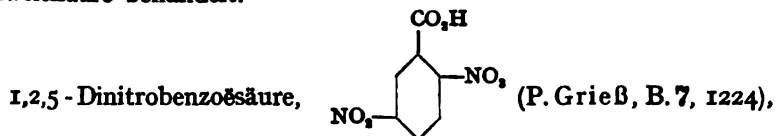


(R. Nietzki, A. 215, 138; Darst. J. U. Nef, B. 20, 2028), stark sauer und adstringierend. „Ihr Geschmack ist nicht bitter wie der der meisten Nitrokörper, sondern stark sauer, nebenbei herb zusammenziehend.“ Chloranil wird mit Natriumnitrit behandelt.

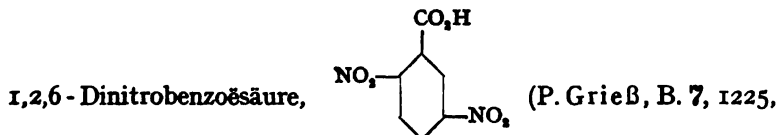
b) Dinitrocarbonsäuren.



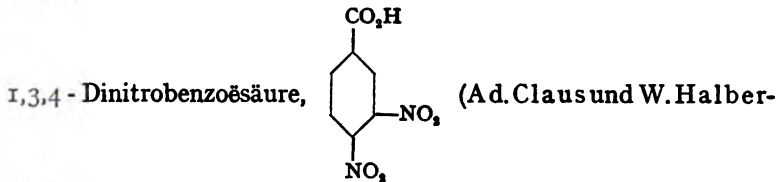
sehr bitter, desgleichen die Salze. p-Nitrobenzoësäure wird mit Salpeterschwefelsäure behandelt.



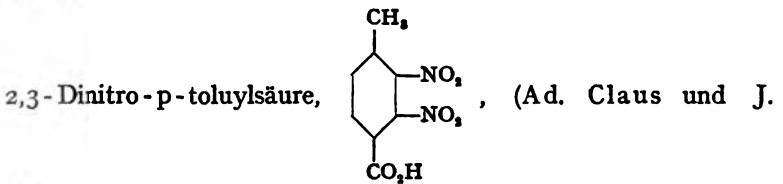
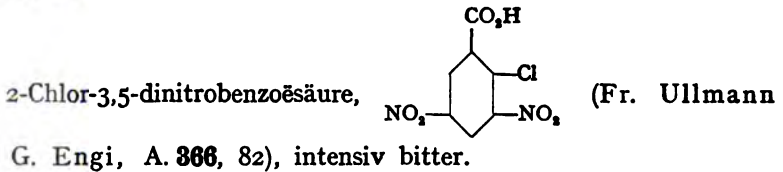
intensiv bitter. Man nitriert o-Nitrobenzoësäure.



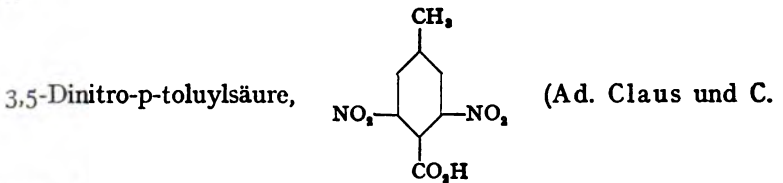
1228). „Sie schmeckt wie auch die übrigen Dinitrobenzoë-säuren intensiv bitter.“



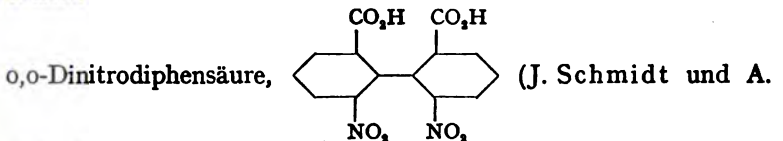
stadt, B. 13, 815), intensiv bitter. Man nitriert p-Nitrobenzoësäure.



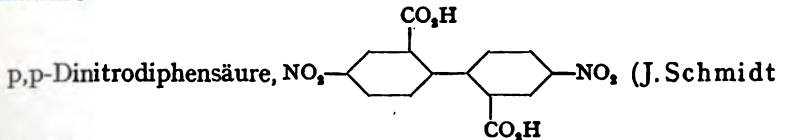
Joachim, A. 266, 215), intensiv bitter. Man nitriert 3-Nitro-p-toluylsäure.



Beysen, A. 266, 227). „Sie besitzt einen intensiv bitteren Geschmack, der selbst in der sehr verdünnten wässerigen Lösung noch deutlich hervortritt.“



Kämpf, B. 36, 3746), intensiv bitter. Man oxydiert 4,5-Dinitrophenanthrenchinon.

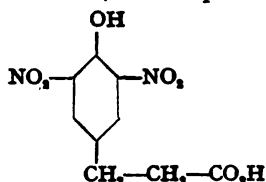


und A. Kämpf, B. 36, 3747), intensiv bitter.

3-Amino-dinitrodiphensäure, $C_{14}H_9O_5N_3$ (J. Schmidt und J. Söll, B. **41**, 3695). „Nicht unerwähnt soll der intensiv bittere Geschmack der Säure bleiben, der auch bei anderen Diphensäuren konstatiert worden ist.“ Man oxydiert 3-Aminophenanthrenchinon.

Alle schmeckenden Diphensäuren sind bitter (S. 299, 307).

3,5-Dinitro-p-hydrocumarsäure, Dinitrophloretinsäure,



(H. Hlasiwetz, A. **102**, 155; J. Bougeault, C. r. **181**, 43; Darst. C. Stöhr, A. **225**, 68), *anfangs unbedeutend, dann* schwach bitter.

2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure, $C_{16}H_{11}NO_6$ (J. Schmidt und K. Bauer, B. **38**, 3744), intensiv bitter. 2,7-Dinitrophenanthrenchinon wird mit 10 proz. Kalilauge geschüttelt.

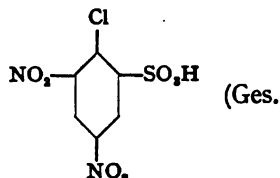


e) Dinitrosulfonsäuren.

Dinitrobenzolsulfonsäuren schmecken gleich den Mononitrobenzolsulfonsäuren bitter. Die zweite NO_2 -Gruppe dürfte die Bitterkeit der Mononitrosulfonsäuren verstärkt haben.

Dinitrobenzoldisulfonsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ (H. Limpricht und v. Homeyer, B. **8**, 289), sehr bitter. m-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit Salpeterschwefelsäure erhitzt.

* 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure,

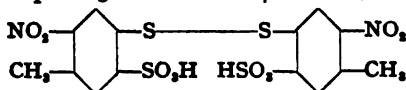


(Ges.

f. Chem. Ind., Basel, D.R.P. 116 339, Kl. 22d, 16. März 1900; Fr. Ullmann und E. Herre, A. **366**, III, 113). Kaliumsalz intensiv bitter. p-Chlornitrobenzol wird sulfuriert und dann nitriert. Dinitrochlorbenzol wird sulfuriert.

2,6(?) -Dinitrotoluol-4-sulfonsäure, $CH_3-C_6H_2(NO_2)_2SO_3H + 2 H_2O$ (H. Schwanert, A. **186**, 353), sehr sauer und bitter; Baryumsalz sehr bitter.

1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfonsäure-4-disulfid,

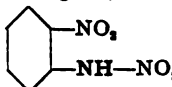


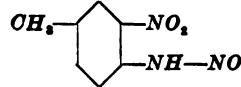
Fr. Fichter, J. Fröhlich und M. Jalon, B. **40**, 4422). Kaliumsalz intensiv bitter. 2-Nitro-4-aminotolyl-5-sulfonsäure wird diazotiert und mit xanthogensaurem Kali behandelt. Man verseift die Xanthogen-Gruppe und oxydiert das entstandene Thiophenol zum Disulfid.

Die Verbindung enthält 2 Bitterkeit erzeugende Komplexe $\left(\text{—S—S— und } \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right)$.

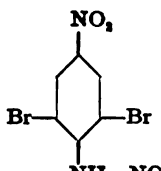
d) Nitramine.

Soweit Nitramine überhaupt Geschmack haben, sind sie bitter mit alleiniger Ausnahme der o-Nitrodiazobenzolsäure. Außer dem nachfolgenden 2,6-Dibrom-4-nitro-1-nitraminobenzol schmecken bitter: Benzolsulfonmethylnitramid (S. 704), m-Nitrobenzoldimethylnitramid (S. 705) und ferner die vier Dinitro-nitraminobenzolderivate, welche unter Trinitroverbindungen (S. 182) aufgeführt werden.

o-Nitrodiazobenzolsäure,  (E. Bamberger und A. Voß, B. **30**, 1256; E. Hoff, A. **311**, 108), *auffallend* süß. o-Nitrodiazobenzolkalium wird mit Ferricyankalium oxydiert.

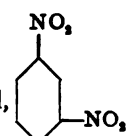
3-Nitro-4-diazotoluolsäure,  (E. Bamberger und A. Voß, B. **30**, 1257), *geschmacklos*.

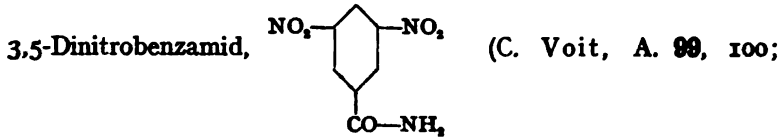
Vielleicht ist nur mangelnde Löslichkeit an der Geschmacklosigkeit schuld.

2,6-Dibrom-4-nitro-1-nitraminobenzol,  (Th. Zincke

und A. Kuchenbecker, A. **339**, 227). „Es besitzt wie alle untersuchten nitrierten Nitramine einen außerordentlich bitteren Geschmack.“ o-Dibromsulfanilsäure wird bei -5° in Salpetersäure ($d = 1,51$) eingetragen.

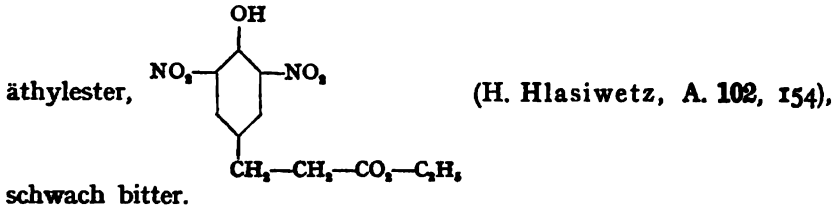
e) Sonstige Dinitroverbindungen.

* m-Dinitrobenzol,  (F. Beilstein und Ap. Kurbatow, A. **176**, 43), bitter. Man nitriert Benzol oder Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure.



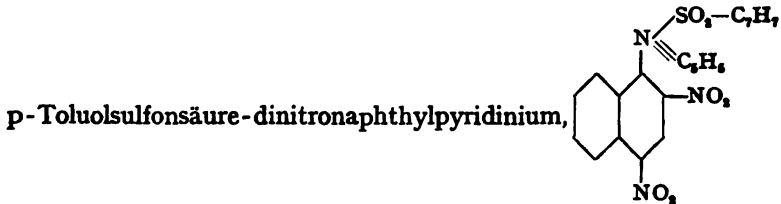
D. Muratow, Ztschr.f. Chem. 1870, 641), bitter. Aus Dinitrobenzoylchlorid oder Dinitrobenzoesäureester mit Ammoniak.

2,6-Dinitro-p-hydrocumarsäureäthylester, Dinitrophloretinsäure-



Zincke und W. Glahn, B. 40, 3047), intensiv bitter.

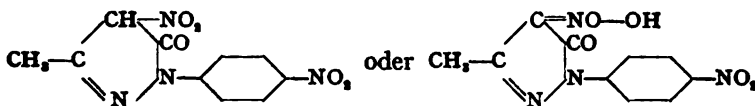
Außer dem Dinitrokomplex erzeugt auch der 4-wertige Schwefel bitteren Geschmack.



(Fr. Ullmann und W. Bruck, B. 41, 3934), intensiv bitter. Zu einer Mischung von 2,3 g Dinitronaphthol und 4,8 g Pyridin gibt man 3,8 g Toluolsulfochlorid.

2 Nitrogruppen, das 5-wertige Stickstoffatom und die Sulfamidgruppe vereinigen sich zur Erzeugung des bitteren Geschmacks.

Pikrolonsäure,



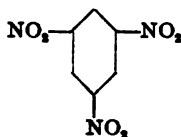
(L. Knorr, B. 30, 914; Darst. H. Steudel, H. 44, 158), intensiv bitter. Man trägt 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in die 6—8fache Menge Salpetersäure (d = 1,42) ein und schüttelt bei 60°, bis das ausfallende Öl zum Krystallbrei erstarrt ist.

3. Trinitroverbindungen.

Trinitroverbindungen schmecken bitter.

Trinitroresorcin schmeckt adstringierend, Trinitroorcin ist geschmacklos. Man muß annehmen, daß die Geschmacksqualitäten der Hydroxyl- und Nitrogruppen sich intermolekular aufheben. Allerdings ist dann nicht zu verstehen, weshalb Trinitrophloroglucin, d. i. Oxystyphninsäure bitter schmeckt. Man sollte hier Süßgeschmack erwarten.

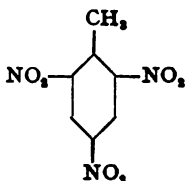
* 1,3,5 - Trinitrobenzol,



(Darst. Chem. Fabrik

Griesheim, D.R.P. 77 353, Kl. 12, 7. November 1893), in verdünntem Alkohol bitter. 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure wird mit Wasser erhitzt.

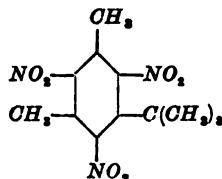
* 2,4,6 - Trinitrotoluol,



(Darst. J. Wilbrand,

A. 128, 178), in verdünntem Alkohol sehr bitter. Durch energische Nitrierung von Toluol.

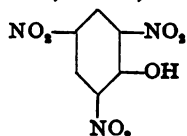
* 2,4,6 - Trinitropseudobutylxylool,



(Darst.

A. Baur, B. 24, 2836; D.R.P. 47 599, Kl. 12, 3. Juli 1888), geschmacklos

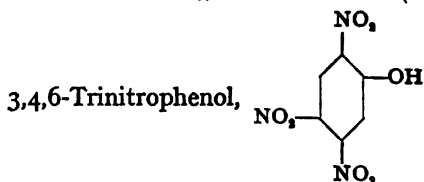
Trinitrophenol, Pikrinsäure,



(J. Dumas, A. 39, 350;

A. 9, 81; Welter, A. ch. [I] 29, 301), intensiv bitter. Phenol wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und dann nitriert.

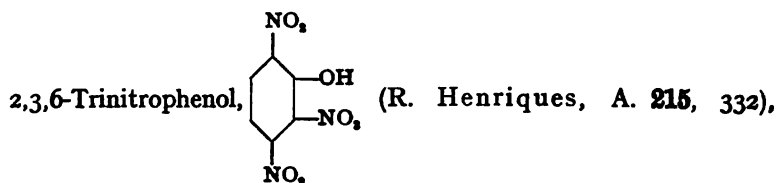
Welter beobachtete den Geschmack der Verbindung („Welters Bitter“). J. J. Berzelius nannte sie „Salpeterbittersäure“. Dumas gab ihr den Namen „Pikrinsäure“ (πικρός = bitter).



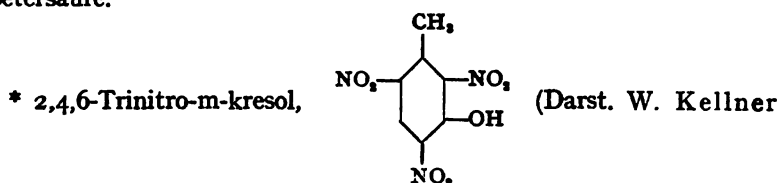
3,4,6-Trinitrophenol,

(R. Henriques, A. 215, 331),

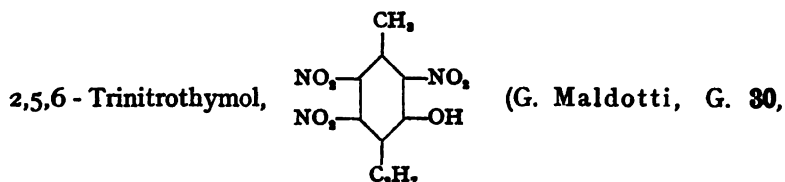
intensiv bitter. 2,5- oder 3,4-Dinitrophenol wird weiter nitriert.



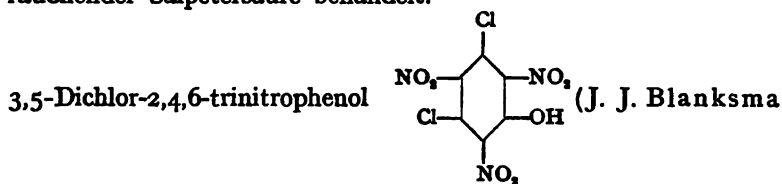
intensiv bitter. Man behandelt 2,3-Dinitrophenol mit rauchender Salpetersäure.



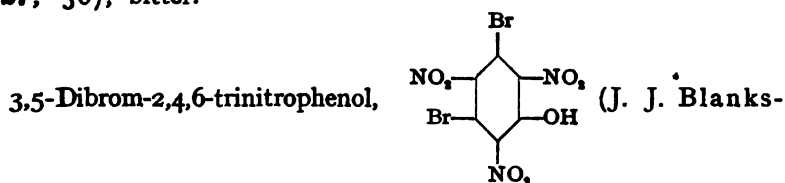
und F. Beilstein, A. 128, 165), sehr bitter, m-Kresol wird in konzentrierter Schwefelsäure nitriert.



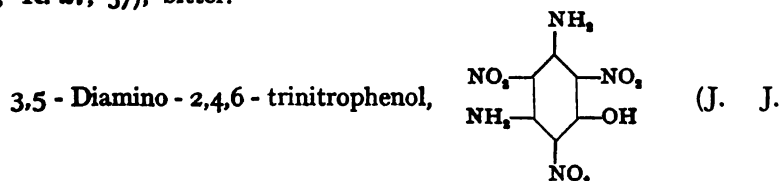
II, 365), bitter. Dinitrothymol wird in konzentrierter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt.



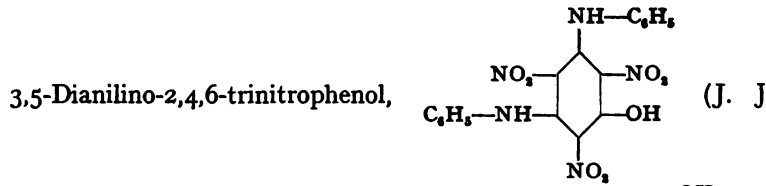
R. 27, 36), bitter.



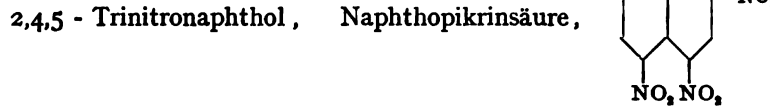
ma, R. 27, 37), bitter.



Blanksma, R. 27, 36), bitter.



Blanksma, R. **27**, 36), bitter.

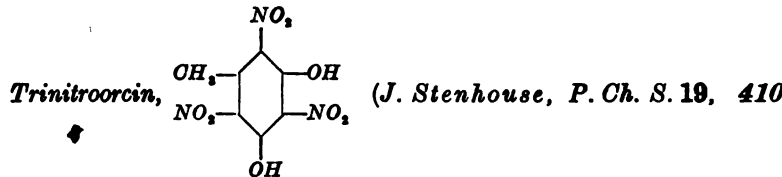


(Darst. F. Kehrman und W. Haberkant, B. **31**, 2420), bitter
Aus 2,4-Dinitronaphthol durch weitere Nitrierung.



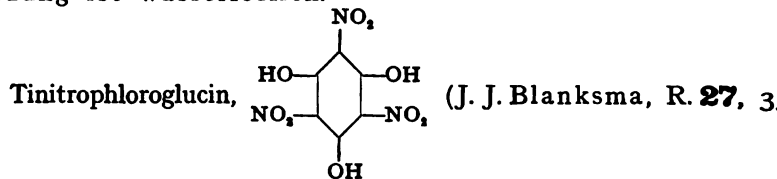
und H. Will, A. **58**, 269). „Sie schmeckt weder bitter noch sauer, sondern etwas adstringierend“. Die Substanz steht zur Pikrinsäure in nächster Beziehung, „weshalb wir für dieselbe vorläufig den Namen Styphninsäure wählen, der ihres adstringierenden, nicht bitteren Geschmacks wegen (von στυφνός, adstringierend) mit der Bezeichnung der Pikrinsäure parallel ist“ Darstellung durch Nitrierung des Resorcins in konzentrierter Schwefelsäure.

Es ist offensichtlich, daß die Sübkraft der beiden Hydroxylgruppen durch die von den 3 Nitrogruppen herrührende Bitterkeit kompensiert wird.



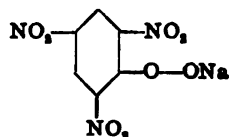
geschmacklos. Man nitriert Orcin.

Über das Zustandekommen der Geschmacklosigkeit gilt dasselbe, was bei Styphninsäure gesagt wurde. Die Verbindung ist wasserlöslich.



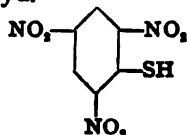
Darst. R. Nietzki und Fr. Moll, B. **26**, 2185), bitter. Man nitriert Phloroglucintriacetat mit der 5—6 fachen Menge Eitelsalpetersäure unter Eiskühlung. Abscheidung als Kaliumsalz.

2,4,6 - Trinitrophenyl - natriumsuperoxyd,



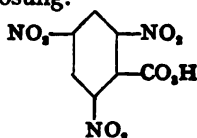
(A. Voswinkel, D.R.P. 96855, Kl. 12, 27. Juni 1897), sehr bitter. Man kocht Pikrylchlorid mit Wasser und Natriumsuperoxyd.

2,4,6 - Trinitrothiophenol, Thiopikrinsäure,



(C. Willgeroth; Beilstein, II, 795), bitter. Aus Pikrylchlorid mit Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung.

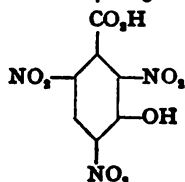
2,4,6 - Trinitrobenzoësäure,



(Darst. Chem. Fabr.

Griesheim in Griesheim a. M., D.R.P. 127 325, Kl. 120, 8. März 1901), intensiv bitter. Trinitrotoluol wird in 400-g konz. Schwefelsäure suspendiert und mit 45 g Chromsäure bei 40—50° oxydiert.

Trinitro-m-oxybenzoësäure.



(P. Grieb, A. 117, 28),

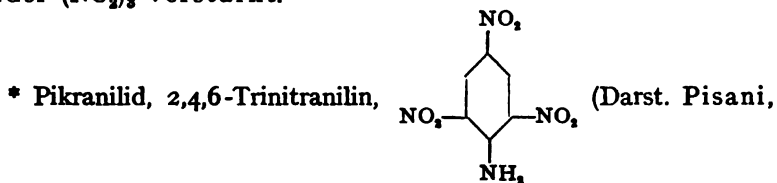
intensiv bitter.

α -Trinitronaphthoësäure, $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$ (A. G. Ekstrand, J. pr. N. F. **38**, 272). „Diese Trinitronaphthoësäure hatte einen intensiv bitteren Geschmack, so daß schon die leiseste Spur davon einen lange andauernden Ekel hervorrief, was insofern eigentümlich ist, als unter den von uns untersuchten Derivaten der α -Naphthoësäure nur die Dichlornitronaphthoësäure ein derartiges Verhalten zeigt; vielleicht deutet das auf eine ähnliche Konstitution der beiden Derivate hin.“ Aus 1,8-Nitronaphthoësäure durch weitere Nitrierung.

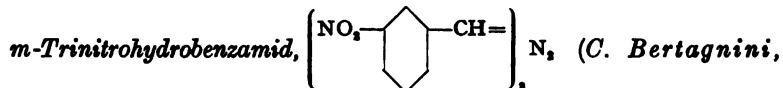
Trinitrosalicylid, $C_7HO_2(NO_2)_3$ (F. Hoffmann-La Roche, Grenz-nach, D.R.P. 134 234, Kl. 12q, 1. September 1901), sehr bitter. Durch Nitrierung von Salicylid (aus Acetylsalicylsäure).

Trinitroamarin, $C_{21}H_{15}O_6N_5$ (C. Bertagnini, A. **79**, 275). Die alkoholische Lösung schmeckt stark bitter, nach Zusatz von etwas Salzsäure noch stärker. Salze gleichfalls stark bitter. Trinitrohydrobenzamid wird mit verdünnter Kalilauge gekocht.

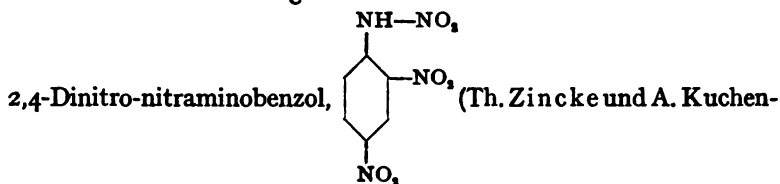
Die Bitterkeit des Amarins wird durch das Gruppenbündel $(NO_2)_3$ verstärkt.



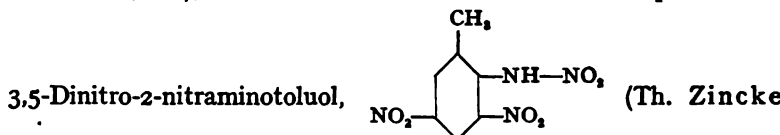
C. r. **39**, 852; A. **92**, 326), intensiv bitter. Aus Pikrylchlorid und Ammoniumcarbonat oder Ammoniak.



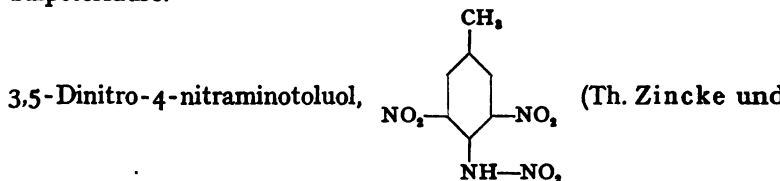
A. **79**, 274), geschmacklos. Aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak. Nitraminoverbindungen schmecken bitter.



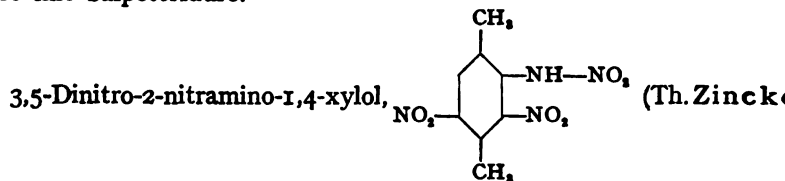
becker, A. **339**, 228), bitter. Aus *o*-Nitrosulfanilsäure und Salpetersäure.



und Ph. Malkomesius, A. **339**, 219), bitter. Aus *o*-Toluidinsulfonsäure mit Salpetersäure.



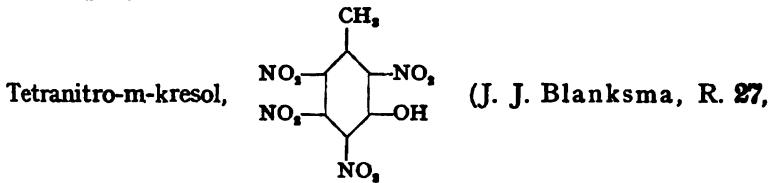
A. Kuchenbecker, A. **339**, 230), bitter. Aus 4-Toluidin-3-sulfonsäure mit Salpetersäure.



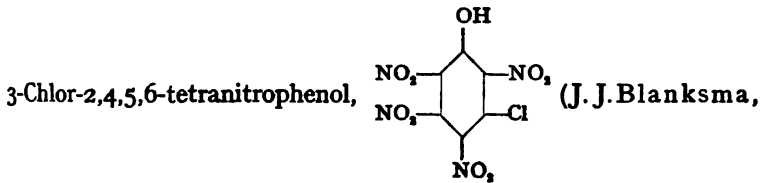
und E. Ellenberger, A. **339**, 207), bitter. Aus *p*-Xylidinsulfonsäure mit Salpetersäure.

4. Tetranitroverbindungen.

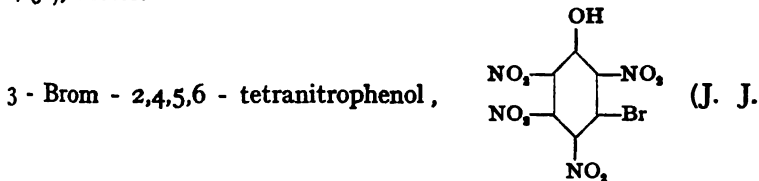
Aromatische Nitroverbindungen mit 4 oder mehr Nitrogruppen schmecken bitter.



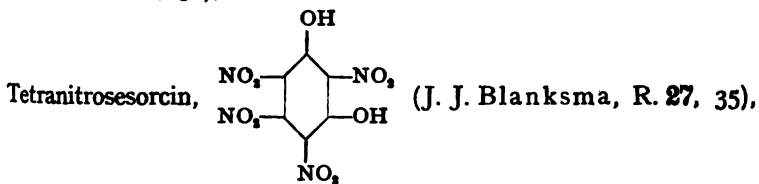
34), bitter.



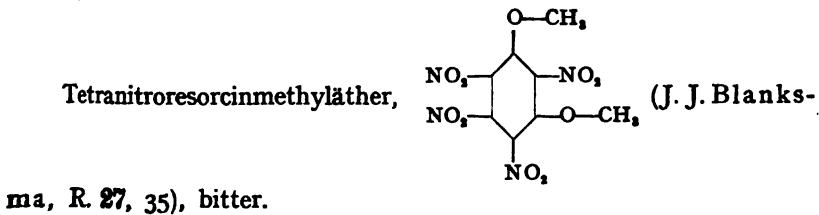
R. 27, 36), bitter.



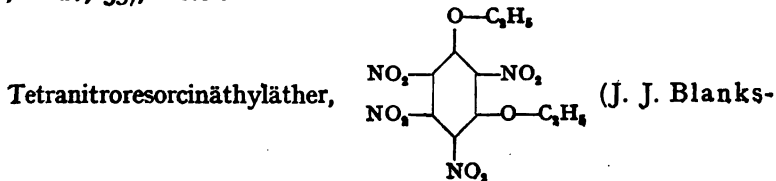
Blanksma, R. 27, 36), bitter.



bitter.



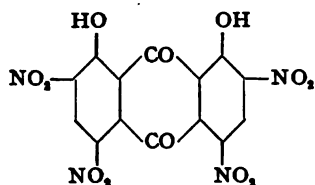
ma, R. 27, 35), bitter.



ma, R. 27, 36), bitter.

Tetranitro-oxysulfobenzid, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ (J. Annaheim, B. 11, 1668), außerordentlich bitter. Dinitro-oxysulfobenzid wird mit der 3 fachen Menge Salpetersäure (1,4) $\frac{1}{4}$ Stunde auf $70-80^\circ$ erhitzt.

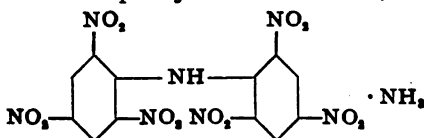
Tetranitrochryszin, Chrysaminsäure,



(J. Stenhouse und H. Müller, A. 142, 86), bitter. Aus Aloë mit Salpetersäure.

5. Hexanitroverbindungen.

* Aurantia, Hexanitrodiphenylamin-ammoniak,



(Darst. K. H. Mertens, B. 11, 845), äußerst bitter. Durch energische Nitrierung von Diphyllamin.

III. Alkohole.

Unter den hydroxylhaltigen Geschmacksstoffen, die in den folgenden 5 Kapiteln besprochen werden, spielen die Alkohole bei weitem die wichtigste Rolle. Denn sie enthalten die schon durch den Namen als Süßstoffe charakterisierten Glykole, Glycerine und Zuckerarten.

Die Einteilung des Stoffes ergibt sich zunächst aus der Zahl der Hydroxylgruppen. Dann betrachten wir die sauren und basischen Substanzen, schließlich die Glykoside.

Der Geschmack ist eine Funktion der Zahl der Hydroxylgruppen. Verbindungen mit einem Hydroxyl sind selten und dann nur schwach süßlich. Erst der Eintritt von Halogen verstärkt den Süßstoffcharakter. **Glykole und Glycerine sind ausgesprochen** und in den niederen Gliedern rein süß, bergen aber doch reichlich bitter schmeckende Substanzen, namentlich komplizierterer Struktur. **Mit 4 und mehr Hydroxylen tritt der Süßstofftyp so offensichtlich zutage**, daß ein Einfluß anderer Atomkomplexe — wie der Aldehyd-, Keton-, Carboxyl- und Amidgruppe — auf die Qualität des Geschmacks fast völlig verschwindet, jedenfalls nur ganz untergeordnete Bedeutung hat. Erst wenn eine Hydroxylgruppe durch Vereinigung mit größeren Atomkomplexen besonders aromatischer Natur festgelegt wird, oder wenn mehrere Hydroxyle durch Kondensation mit

Säuren, Ketonen oder Basen usw. in Wegfall kommen, findet ein Geschmacksumschlag nach bitter statt.

Die Ringform ist ohne Einfluß auf den Geschmack der Alkohole. Chinite, o-Cyclohexandiol, Phloroglucit, Sobrerythrit, Limonitrit, Kondurit, Dambonit, Bromkondurit, Quercit, Pinit, Quebrachit, Bornesit, Inosit und Phenose haben süßen Hauptgeschmack.

Auch der Geschmackscharakter der Phenole ist von der Zahl der Hydroxyle abhängig, ebenso wie der der Nitroverbindungen von der Anzahl der Nitrogruppen.

Die hydroxylhaltigen Aminosäuren bilden eine Klasse für sich.

Ihr Geschmack ist von dem Gruppenbündel $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ *abhängig.*

1. Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe.

Die Anführung allgemeiner Darstellungsmethoden erübrigt sich, weil die Alkohole mit einer Hydroxylgruppe, die eine ausgeprägte Geschmacksqualität haben, gering an Zahl sind.

Von den aliphatischen halogenfreien Alkoholen sind der n-Octylalkohol und die Gruppe der Pentenole durch süßen Geschmack ausgezeichnet. Zahlreiche Substanzen lösen eine Tastempfindung aus (Brennen, Stechen usw.), besonders wenn man sie im verdünnten Zustand kostet. **Nitroalkohole** (S. 142) und **Sulfonalkohole** (S. 415) **schmecken bitter**, **Halogenalkohole** (S. 132) **süß**, Alkohole, welche eine Aldehyd-(Keton-)gruppe enthalten, oder welche der aromatischen Reihe angehören, häufig süß.

Homologie des Geschmacks wird in folgenden Fällen beobachtet: Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4 schmecken süß, desgleichen Dimethyl-3,5-hexen-2-ol-4, Dimethyl-3,6-hepten-2-ol-4 und Dimethyl-3,7-octen-2-ol-4, desgleichen Äthylenchlorhydrin, Chlorisopropylalkohol und Isobutylchlorhydrin, desgleichen Glykolaldehyd und Acetol, desgleichen 1-Propylol(1')-4-methoxybenzol und 1-Propylol(1')-4-äthoxybenzol, desgleichen 1-Propylol(1')-4-methoxybenzol und 1-Propylol(1')-2-methyl-4-methoxybenzol.

Analogie des Geschmacks: Äthylenchlorhydrin und Äthylenjodhydrin (süß), o- und m-Tolylalkohol (bitter), 1-Äthylol(1')-2-methoxybenzol und 1-Äthylol(1')-4-methoxybenzol (süßlich).

Die stereoisomeren Substanzen cis- und trans-s-Menthol schmecken deutlich verschieden.

a) Alkohole allgemeiner Art.

Methylalkohol, CH₃—OH (Schmidt, I, 207; W. Sternberg, Geschmack und Geruch, Berlin, 1906, 24), brennend (S); geschmacklos (St.)

Äthylalkohol, C₂H₅—OH (Fehling, I, 256; W. Sternberg, l. c. S. 24), brennend (F.); geschmacklos (St.).

n-Propylalkohol, C_3H_7-OH (Fehling, V, 837; W. Sternberg, l. c. S. 24), brennend, (F.); geschmacklos (St.).

Sek. Butylalkohol, 2-Hydroxybutan, $CH_3-CH(OH)-C_2H_5$ (Fehling, II, 293), brennend.

Amylalkohol, 1-Hydroxy-3-methylbutan, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$ (Fehling, I, 420), brennend.

Tert. Butylcarbinol, 1-Hydroxydimethylpropan, $(CH_3)_3C-CH_2-OH$, brennend.

Amylenhydrat, Dimethyläthylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH)-C_2H_5$, brennend.

Propylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C_3H_7$ (J. Muset, Bl. B. 1906, 782), bitter brennend. Darstellung durch Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Propylmagnesiumbromid.

n-Octylalkohol, Octanol-1, $CH_3(CH_2)_6-CH_2-OH$ (Th. Zincke, A. 152, 3; W. Möslinger, A. 185, 30), anfangs süßlich, dann brennend scharf (Z.); brennend süß, hinterher äußerst unangenehm und lange anhaltend. Man verseift Pastinaköl und fraktioniert die entstandenen Alkohole.

n-Äthylhexylcarbinol, $C_2H_5-CH(OH)-C_6H_{13}$ (A. Gérard, Bl. B. 1906, 794), brennend.

n-Methylheptylcarbinol, $CH_3-CH(OH)-C_7H_{15}$ (J. van Gysegem, Bl. B. 1906, 694), bitter, Übelkeit erregend. Aus Aldehyd und *n*-Heptylmagnesiumbromid.

Isopropyl-*n*-butylcarbinol, $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C_4H_9$ (J. Muset, Bl. B. 1906, 776), brennend.

Propylisobutylcarbinol, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-C_3H_7$ (J. Muset, Bl. B. 1906, 779), brennend.

n-Propylamylcarbinol, $C_3H_7-CH(OH)-C_5H_{11}$ (M. Pexsters, Bl. B. 1906, 797), stechend, leicht bitter.

n-Dibutylcarbinol, $C_4H_9-CH(OH)-C_4H_9$ (F. Malengreau, Bl. B. 1906, 804), brennend.

Crotylalkohol, 1-Hydroxy-2-butylen, $CH-CH=CH-CH_2-OH$ (E. Charon, A. ch. [7] 17, 223), brennend.

Methyl-3-penten-2-ol-4, $CH_3-CH=C(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ (P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich, ätzend. Darstellung aus Tiglin-aldehyd und Magnesiummethyljodid.

Methyl-3-hexen-2-ol-4, $CH_3-CH=C(CH_3)-CH(OH)-C_2H_5$ (P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich ätzend. Aus Tiglinaldehyd und Magnesiumäthylbromid.

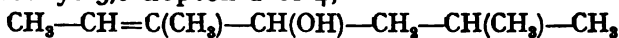
Methyl-3-hepten-2-ol-4, $CH_3-CH=C(CH_3)-CH(OH)-C_3H_7$ (P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich ätzend. Aus Tiglinaldehyd und Magnesiumpropylbromid.

Dimethyl-3,5-hexen-2-ol-4,



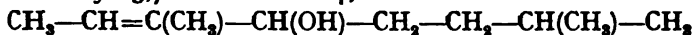
(P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich ätzend. Aus Tiglinaldehyd und Magnesiumisopropylbromid.

Dimethyl-3,6-hepten-2-ol-4,



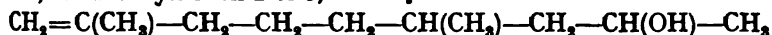
(P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich *ätzend*. Aus Tiglinaldehyd und Magnesiumisobutylbromid.

Dimethyl-3,7-octen-2-ol-4,



(P. Abelmann, B. 43, 1576), süßlich *ätzend*. Aus Tiglinaldehyd und Magnesiumisoamylbromid.

2,6-Dimethylnonen-1-ol-8,



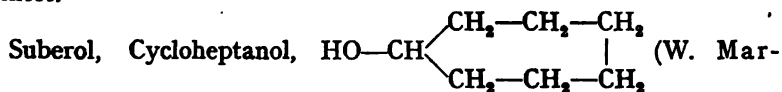
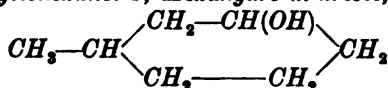
(H. Rupe, S. Pfeiffer und J. Splittgerber, B. 40, 2816), bitter. Aus Citronellal und Magnesiummethyljodid.

Propargylalkokol, 1-Hydroxypropin, $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (L. Henry, B. 5, 570), *brennend*.

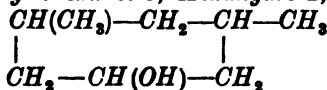
Amyrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}-\text{OH}$ (Heine & Co., Leipzig, D.R.P. 122 097, Kl. 12, 2. März 1900), schwach bitterlich. Aus westindischem Sandelholzöl mit alkoholischem Kali.

b) Alicyclische Alkohole.

Die wenigen alicyclischen Alkohole, deren Geschmack angegeben wird, schmecken bitter. Charakteristisch für die Mitglieder der ganzen Gruppe ist aber die kühlende Empfindung, die sie auf der Zunge hervorrufen. Oftmals wird auch Brennen, Stechen usw. beobachtet.

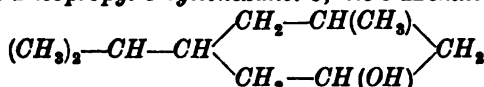
*cis*-Methyl-1-cyclohexanol-3, Hexahydro-*m*-kresol,

(E. Knoevenagel und J. Tübben, A. 297, 150). Geschmack erinnert an *Menthol*.

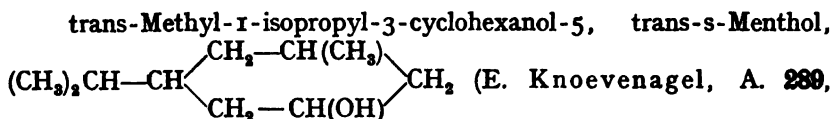
cis-Dimethyl-1,3-cyclohexanol-5, Hexahydro-1,3,5-xylolol,

(E. Knoevenagel und McGarvey, A. 297, 160), kühlend, später *stechend*.

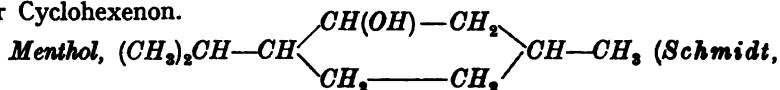
Der Geschmack der *Trans*-Verbindung (A. 289, 143; 297, 182) wird nicht angegeben.

cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexanol-5, *cis-s*-Menthol,

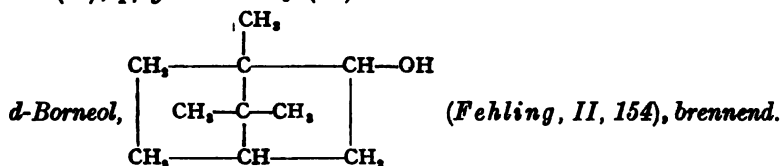
(E. Knoevenagel und G. Wiedermann, A. 297, 169), *stechend kühlend*.



bitter *kühlend*, also deutlich von der stereoisomeren Cis-Verbindung verschieden. Man reduziert das entsprechende Cyclohexanol oder Cyclohexanon.



II, 1358; H. Thoms, *Die Arzneimittel der organischen Chemie*, 1897, 106), *kühlend* (S.); *pfefferminzartig* (H.).



o) Alkoholäther.

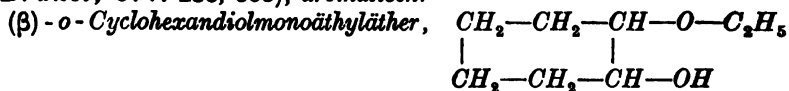
Die Verbindungen sind Äther der süßschmeckenden Glykole. Der Geschmack ist durch die Alkylierung verloren gegangen. Auch Glycerin-allyl-, -phenyl- und -guajacoläther (S. 204, 394) sind nicht mehr süß.

Glykolmonomethyläther, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ (M. H. Palomaa, B. 35, 3300), weder süß noch brennend.

Acroleinalkoholat, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ (A. Taubert, J. 1876, 479), brennend und zugleich etwas bitter. Man kocht β -Chlorpropionaldehyd mit Natriumäthylat und destilliert das ölige Reaktionsprodukt.



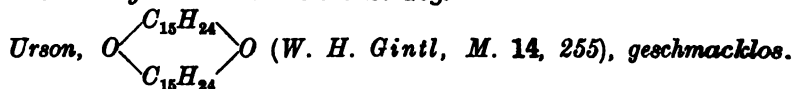
(L. Brunel, C. r. 136, 383), aromatisch.



(L. Brunel, C. r. 136, 383), pfefferminzähnlich (*savoir de menthe*).

1-Ol-cyclohexantrion-2,4,5-methyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})(\text{O}-\text{CH}_3)$ (O. Diels und M. Stern, B. 40, 1623, 1628). Substanz „besitzt einen völlig indifferenten Geschmack, vermutlich weil mit dem Verschwinden der zweiten Hydroxylgruppe die chemisch-physikalische Bedingung des süßen Geschmacks hinfällig geworden ist“.

Das 1-Ol-cyclohexantrion siehe S. 203.



Aus der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*).

d) Halogenalkohole.

Halogenisierte Alkohole schmecken süß. Wie schon auf S. 132 ausgeführt wurde, ist der Ersatz eines Hydroxyls in den Glykolen ohne Einfluß auf die Geschmacksqualität. Unangenehme Tastempfindungen sind in dieser Gruppe häufige Begleiterscheinungen des Geschmacks.

Äthylchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{OH}$, süß, siehe S. 133.

Äthylbromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{OH}$, bitter, siehe S. 133.

Äthyljodhydrin, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{OH}$, *brennend* süß, siehe S. 133.

Chlorisopropylalkohol, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, etwas süß und *stechend*, siehe S. 133.

Trimethylenjodhydrin, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, *scharf*, siehe S. 133.

Chlorpropylenglykoläthyläther, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, *stechend pfeffrig*, siehe S. 136.

Isobutylchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{OH}$, *brennend* süßlich, siehe S. 134.

β -Hexylenmonochlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}-\text{OH}$, *sehr scharf und zugleich* süßlich, siehe S. 134.

β -Hexylenmonobromhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}-\text{OH}$, *scharf*, siehe S. 134.

α -Phenoxy- β -oxy- γ -chlorpropan, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, sehr bitter, siehe S. 134 und S. 398.

Dibromäthylalkohol, $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, süß, siehe S. 133.

α , β -Dichlorpropylalkohol, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{OH}$, *brennend gewürzhaft*, siehe S. 133.

1,3-Dichlor-2-hydroxypropan, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, *stechend*, siehe S. 133.

3-Chlor-2-brom-1-hydroxypropan, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, süß und *stechend*, siehe S. 134.

2-Chlor-3-brom-1-hydroxypropan, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Br}$, süß und *stechend*, siehe S. 134.

Chloralalkoholat, $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, süß, dann *scharf*, siehe S. 136.

Trichlorisopropylalkohol, $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, *stechend brennend*, siehe S. 134.

Chloral-amylenhydrat, $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, *kühlend brennend*, siehe S. 136.

e) Aldehyd(Keton)alkohole.

Die Glieder dieser Gruppe neigen zu süßem Geschmack, der bei den einfachsten Substanzen in Erscheinung tritt. Der Aldehyd(Keton)komplex läßt diese als Vorläufer der Zuckerarten erscheinen.

Glykolaldehyd, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ (H. J. Fenton und H. Jackson, P. Ch. S. 15, 119), deutlich süß. Dioxymaleinsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und Glykolaldehyd.

Die Verbindung entspricht erst 24 Stunden nach der Herstellung obiger Formel. Frisch hergestellt hat sie ein doppelt so großes Molekül.

Acetol, Acetylcarbinol, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—OH}$ (A. Kling, A. ch. [8] 5, 471, 496) süß und brennend, („de saveur à la fois sucrée et brûlante“). Man erhitzt ein Teil Acetylformiat mit 1,6 Teilen Eitelalkohol im Autoklaven auf 4—4,5 Atmosphären und fraktioniert.

Aldol, β -Oxybutyraldehyd, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO}$ (A. Wurtz J. 1872, 449; Gehes Kodex 1910, S. 15; Darst. L. Claisen, A. 306, 323), stark aromatisch bitter (W.); süßlich (G.). In 200 g Wasser von 0° werden allmählich 100 g Aldehyd eingetragen. Man kühlt auf — 12° ab und läßt eine Lösung von 2,5 g Cyankalium in 100 g Wasser langsam zufließen. Nach 30 Stunden sättigt man mit Kochsalz, äthert aus und fraktioniert den Ätherrückstand bei unter 20 mm Druck.

Dimethylketol, $\text{CH}_3\text{—CO—CH(OH)—CH}_3$ (Darst. H. v. Pechmann und F. Dahl, B. 23, 2421; O. Diels und M. Stern, B. 40, 1623), nicht süß.

Die Geschmacklosigkeit ist auffallend, weil die Verbindung mit Acetol (siehe oben) homolog ist.

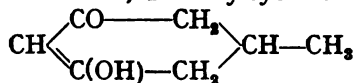
Diacetonalkohol, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—OH}$ (W. Heintz, A. 178, 349), brennend.

Aldol des Diacetyls, 3-Methyl-3-heptanoltrion-2,5,6 (H. von Pechmann und E. Wedekind, B. 28, 1846, 1847), bitter. Man tröpfelt n-Alkalilauge in die Lösung von Diacetyl in 4 Teilen Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus.

Vom n-Acetobutylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2)_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ (A. Lipp, B. 18, 3280) und vielen ähnlichen Verbindungen findet man keine Geschmacksangabe.

Zu dieser Gruppe gehört auch das süß schmeckende p-Äthylbenzoylcarbinol (S. 192).

m-Methyldihydroresorcin, 1-Methylcyclohexandiol-3,5,



(E. Knoevenagel, A. 239, 170), stark sauer.

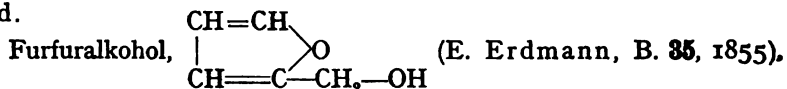
Der Geschmack des Dihydroresorcins wird nicht angegeben.

Methylcyclopentenolon, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (J. Meyerfeld, Ch. Z. 36, 549), süß, etwas brennend, sowohl an Lakritzen wie an frische Wallnüsse erinnernd. Aus Holzessig.

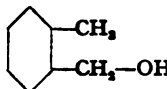
Die Substanz ist ein cyclischer Ketonalkohol und enthält die Gruppe CO—CH(OH) .

f) Aromatische Alkohole.

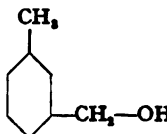
Unter den aromatischen Alkoholen finden sich auffallend viele süß schmeckende Substanzen, zumal unter denen, welche noch eine Alkoxygruppe im Benzolkern haben und also gleichzeitig den Phenoläthern zuzuzählen sind.



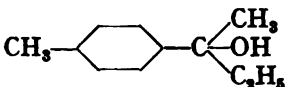
bitter. Man behandelt Furfurol mit Natronlauge.

o-Tolylalkohol,  (A. Colson, A. ch. [6] 6, 115), sehr

wenig bitter (saveur amère très peu prononcée). Man kocht o-Tolylbromid mit sehr verdünnter Alkalilauge.

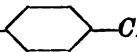
m-Tolylalkohol,  (A. Colson, A. ch. [6] 6, 117),

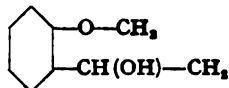
wenig bitter. Man kocht m-Tolylbromid mit sehr verdünnter Alkalilauge.

p-Tolylmethyläthylcarbinol,  (H.

Rupe und J. Bürgin, B. 44, 1219), süß. Man führt p-Bromtoluol in wenig eiterätherischer Lösung mit aktiviertem Magnesium in p-Tolylmagnesiumbromid über, behandelt dieses mit Methyläthylketon und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Salmiaklösung. Schließlich Vakuumdestillation.

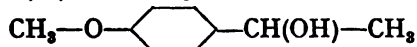
α -Phenylallylalkohol, $C_6H_5-CH(OH)-CH=CH_2$ (A. Klages, B. 39, 2554), *ätzend* süßlich, täuschend ähnlich wie Phenol. Phenylmagnesiumbromid wird mit Acrolein behandelt.

Anisalkohol, CH_3-O-  $-CH_2-OH$ (S. Cannizzaro und C. Bertagnini, A. 98, 190), *brennend*.

1-Äthylol(1')-2-methoxybenzol,  (A.

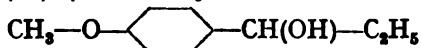
Klages, B. 36, 3588), süßlich *brennend*. Überschüssiges Methylmagnesiumjodid wird mit Salicylaldehydmethyläther in bekannter Weise in der Kälte behandelt. Man zerlegt das Reaktionsprodukt unter Eiszusatz mit verdünnter Essigsäure, behandelt es mit Natriumbisulfit, äthert aus und destilliert schließlich im Vakuum.

1-Äthylol(1')-4-methoxybenzol,

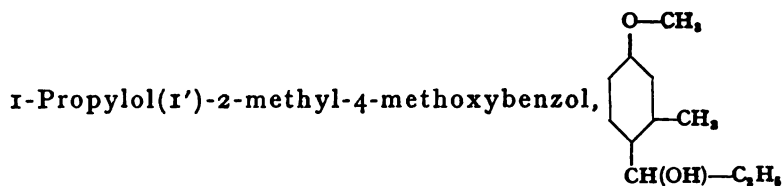


(A. Klages, B. 36, 3592), *brennend* süß. Aus Anisaldehyd mit Magnesiummethyljodid.

1-Propylol(1')-4-methoxybenzol,

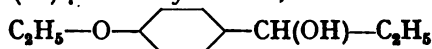


(A. Klages, B. 35, 2263), süßlich anisartig. Aus Anisol und Propionylchlorid entsteht in bekannter Weise Propionylanisol. Dieses wird mit Natrium in eitelalkoholischer Lösung reduziert.



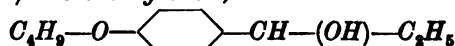
(A. Klages, B. **37**, 3993), *brennend süß*. Man stellt aus m-Kresolmethyläther und Propionylchlorid mittels Aluminium Propionyl-m-kresolmethyläther her und reduziert diesen.

1-Propylol(1')-4-äthoxybenzol,

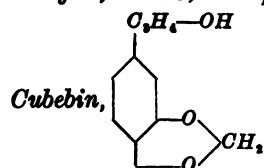


(A. Klages, B. **35**, 2264), *süßlich brennend*. Man reduziert Propionylphenetol in eitelalkoholischer Lösung.

1-Propylol(1')-4-isobutoxybenzol,



(A. Klages, B. **35**, 2266), *brennend*.

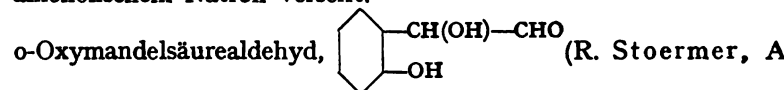


(H. Capitaine und E. Subeiran, A. **31**, 191),

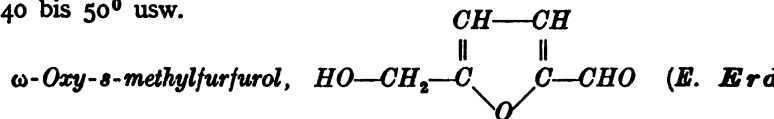
geschmacklos.



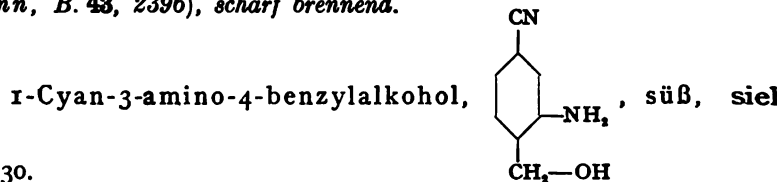
(K. Auwers, B. **39**, 3759), *süßlich*. Das aus Äthylbenzol und Chloracetylchlorid entstandene p-Äthylbenzoylmethylchlorid wird mit Kaliumacetat in p-Äthylbenzoylmethylacetat verwandelt und letzteres mit alkoholischem Natron verseift.



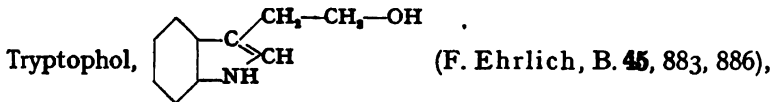
313, 96). „Der Geschmack ist *scharf und bitter und bewirkt eine Ver- taubung der Zungennerven*“. Cumarondichlorid wird mit Natriumacetat lösung über Nacht stehen gelassen. Dann erhitzt man 6—8 Stunden auf 40 bis 50° usw.



mann, B. **43**, 2396), *scharf brennend*.

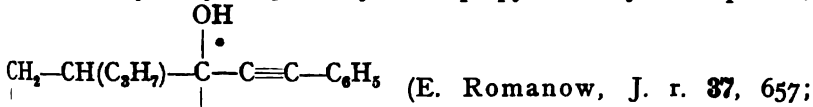


S. 730.

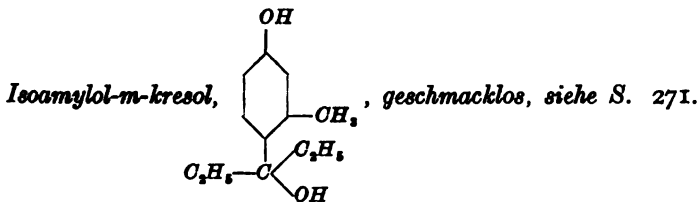
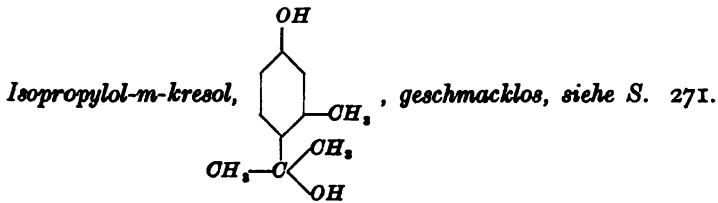
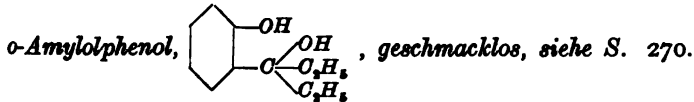


sehr schwach bitter, *etwas stechend*.

1-Phenylacetylen-3-methyl-6-isopropyl-hexahydro-1-phenol,



C. **1905**, II, 1021), bitter. Man kondensiert Phenylacetylen mit Menthon.



2. Verbindungen mit 2 Hydroxylgruppen (Glykole).

Verbindungen, welche zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthalten, werden hier nicht betrachtet. In den von A. Wurtz entdeckten Glykolen haften die beiden Hydroxylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen. Der aus Glycerin und Alkohol zusammengesetzte Namen kennzeichnet die Mittelstellung der Substanzen zwischen den ein- und dreiwertigen Alkoholen, die nicht zum wenigsten auch im Geschmack zum Ausdruck kommt.

Die wichtigsten allgemeinen Darstellungsmethoden sind:

1. In Alkylenhalogeniden wird das Halogen gegen Hydroxyle ausgetauscht. Vielfach ist es anständig, das am leichtesten zugängliche Alkyldibromid mit Wasser bei Gegenwart von Pottasche zu kochen. Zur Isolierung muß man dann den Hauptteil des Wassers abdestillieren, das anorganische Salz mit Methylalkohol möglichst ausfällen und schließlich das Reaktionsprodukt im Vakuum destillieren. Zweckmäßiger ist

es aber, die Acetylesther der Glykole als Zwischenprodukte rein darzustellen und sie zu verseifen. Dieses Verfahren wurde von L. Henry (Bl. B. [3] 37, 9; 1906, 732) auf das sorgfältigste ausgearbeitet und liefert bei relativ geringem Arbeitsaufwand glänzende Resultate. Man kocht z. B. Äthylenbromid mit der molekularen Menge geschmolzenem Kaliumacetat und etwas Eisessig 10 Stunden lang am Rückfußkühler, destilliert das gebildete Monoacetyl glykol im Vakuum ab und wiederholt mit ihm diese Operationen, um Diacetyl glykol zu gewinnen. Letzteres wird durch Kochen mit Methylalkohol, welcher $\frac{1}{2}$ —1 % Salzsäuregas enthält, glatt verseift. Man kann das gebildete Glykol durch direkte Destillation des Reaktionsgemisches leicht vom Methylacetat trennen.

Früher entfernte man vielfach das Halogen aus den Alkylenglykolen durch Erhitzen mit Silberacetat und verseifte dann die Ester durch Behandlung mit Baryt oder Kalk, oder man benutzte Halogenhydrine als Ausgangsmaterial, die man sinngemäß verarbeitete.

2. Alkylene kann man durch Schütteln mit sehr verdünnter Permanganatlösung direkt in Glykole überführen.

3. Man behandelt Aldehyde — oder auch ein Gemisch zweier Aldehyde — mit Alkalilauge. Während ein Teil des Aldehyds zu Säure oxydiert wird, wird ein anderer unter Verkettung zweier Moleküle zum Glykol reduziert. Ganz analog kann man auch Ketone einer Reduktionsprozeß unterwerfen, um zweifach tertiäre Glykole („Pinalone“) zu erhalten.

4. Ketonalkohole werden mit Natriumamalgam reduziert.

Andere Methoden kommen nur in vereinzeltten Fällen zur Anwendung.

Die einfacheren Glykole schmecken süß. Je größer das Molekül und je komplizierter die Struktur wird, um so schwächer wird der süße Geschmack, bis er schließlich einem bitteren Platz macht, (siehe S. 116)

Auch von den ringförmig geschlossenen alicyclischen Glykolen sind die einfach zusammengesetzten süß, während die komplizierter gebauten, die zugleich am wenigsten in Wasser löslich sind, ohne Einwirkung auf die Geschmacksorganen sind.

Aromatische Glykole sind nur in vereinzeltten Fällen noch süß.

Der süße Geschmack der Aldehyd(Keton)alkohole findet sich bei den Glykolen, welche eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten, wieder, öfters mit bitterem Beigeschmack vereint. Diese Verbindungen sind ihrer Struktur und physiologischen Wirkung nach als Vorläufer der eigentlichen Zuckerarten zu betrachten, in denen zugleich mit der Vermehrung der Hydroxylgruppen der Süßgeschmack zur Alleinherrschaft gelangt.

Homologie des Geschmacks findet man u. a. in folgenden Reihen: Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol

Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Dihydroxybutan, s-Dimethyl-äthylenglykol; Trimethylenglykol, β -Butylenglykol, Dimethyltrimethylenglykol, Trimethyltrimethylenglykol; α -Monochlorhydrin, Chlorbutylenglykol; Glycerinaldehyd, Methylglycerinaldehyd; Dioxyceton, Methyl-dioxyceton. Alle diese Verbindungen schmecken süß.

Die Isomerie ist von geringem Einfluß auf den Geschmack: 2-Methylbutandiol-2,4: wirkungslos, Dimethyltrimethylenglykol: süß und etwas bitter; 2,2-Dimethylbutandiol-1,3: schwach brennend oder bitter, Trimethyltrimethylenglykol: süßlich; 3,7-Dimethylnonandiol-2,8: brennend und unangenehm, 2,6-Dimethylnonandiol-2,8: sehr bitter. Sonst schmecken isomere Körper, besonders in der aromatischen Reihe gleich (cf. S. 204).

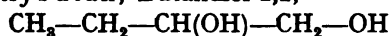
a) Glykole allgemeiner Art.

Äthylenglykol, Äthandiol-1,2, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (A. Wurtz, A. ch. [3] 55, 410; L. Henry, Bl. B. [3] 37, 9; 1906, 732), süß. Darstellung cf. S. 194. 146 g Diacetyl-glykol werden mit 28 g Methylalkohol, der $\frac{1}{2}$ % Salzsäuregas enthält, $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Dann wird fraktioniert.

Propylenglykol, Propandiol-1,2, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (A. Wurtz, A. ch. [3] 55, 439; J. 1857, 464; A. Belohoubek, B. 12, 1873; Darst. H. F. Morley und G. Green, Soc. 47, 132), süßlich. Man erhitzt 1300 g Glycerin (95 %) mit 550 g gepulvertem Natron, solange sich dieses noch löst, und destilliert dann das Gemisch.

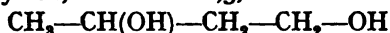
Trimethylenglykol, n-Propylenglykol, Propandiol-1,3, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (E. Reboul, C. r. 79, 169; Fr. Geromont, A. 158, 371; Darst. L. Henry, Bl. B. 1906, 732; Bl. B. [3] 37, 12), süß. Aus Trimethylenbromid erhält man durch Kochen mit entwässertem Kaliumacetat und etwas Eisessig nach der allgemeinen Vorschrift Trimethylendiacetin. 75 g des letzteren werden mit 64 g Methylalkohol, der 1–2 % Salzsäuregas enthält, $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht.

1,2-Dihydroxybutan, Butandiol-1,2,



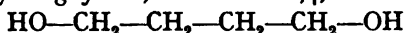
(N. Grabowsky und A. Saytzeff, A. 179, 331), süßlich, *etwas brennend und aromatisch*. Aus dem entsprechenden Butylenbromid wird mit Silberacetat Diacetylbutandiol gewonnen. Dieses wird mit Kalihydrat verseift.

β -Butylenglykol, Butandiol-1,3,



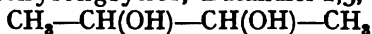
(A. Kekulé, A. 162, 310; Darst. N. Demjanoff, B. 28, 22), süß und *sehr schwach stechend*. Man trägt allmählich unter zeitweiligem Ansäuern mit Salzsäure Natriumamalgam in die kalte Lösung von 1 Teil Aldol in 10 Teilen Wasser ein.

Tetramethylenglykol, Butandiol-1,4,



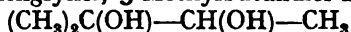
(P. J. Dekkers, R. 9, 98; Darst. N. Demjanoff, J. r. 24, 354), etwas süß. Darst. aus Tetramethylentetramin-chlorhydrat mit Silbernitrit,

s-Dimethyläthylenglykol, Butandiol-2,3,



(A. Wurtz, A. ch. [3] **55**, 459; J. **1859**, 499), süß *und aromatisch*. Aus rohem Butylenbromid (Butylen aus Fuselöldampf) mit Silberacetat usw.

Trimethyläthylenglykol, 3-Methylbutandiol-2,3,



(A. Wurtz, A. ch. [3] **55**, 458), bitter *mit aromatischem Nachgeschmack*. Darstellung aus dem Bromid mit Silberacetat usw.

γ-Pentylenglykol, Pentandiol-1,4,



(A. Lipp, B. **22**, 2568), schwach bitter. Acetopropylalkohol wird mit Natriumamalgam reduziert.

Pentamethylenglykol, Pentandiol-1,5,



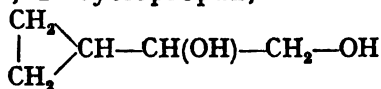
(J. L. Hamonet, C. r. **139**, 59), *brennend* bitter. Dibrompentan wird in das Diacetin übergeführt und letzteres verseift.

2-Methylbutandiol-2,4, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (J. Kondakow, J. r. **24**, 513), *brennend kühlend*.

2,2-Dimethylpropandiol-1,3, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{—OH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$ (A. Just,

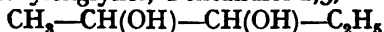
M. **17**, 77), *brennend*. Man kondensiert Isobutyraldehyd mit Formaldehyd mittels alkoholischen Kalis.

1-Äthylol-1¹, 1²-cyclopropan,



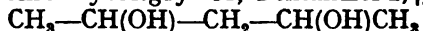
(G. Gustavson, J. pr. N. F. **54**, 100), süß. Vinyltrimethylen wird mit verdünnter Permanganatlösung oxydiert.

s-Methyläthyläthylenglykol, Pentandiol-2,3,



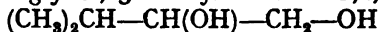
(G. Wagner und A. Saytzeff, A. **179**, 308), *brennend* bitterlich. Man stellt aus dem entsprechenden Amylenbromid mit Silberacetat das Diacetin des Glykols her und verseift es mit Baryt.

Dimethyltrimethylenglykol, Pentandiol-2,4,



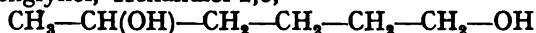
(A. Combes, A. ch. [6] **12**, 230), süß, etwas bitter. Acetylaceton wird mit 1 proz. Natriumamalgam reduziert. Die Lösung wird mit Essigsäure stets sauer gehalten. Dann wird mit Pottasche übersättigt und ausgeäthert.

Isopropyläthylenglykol, 3-Methylbutandiol-1,2,



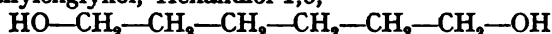
(E. Flavitzky, A. **179**, 351), *brennend* bitter. Aus Isopropyläthylenbromid mit Silberacetat.

δ-Hexylenglykol, Hexandiol-2,6,



(A. Lipp, B. 18, 3282), etwas bitter. Ein Gemisch von 10 g Acetobutylalkohol und 30 g Wasser wird bei 60—70° mit 200 g 3 proz. Natriumamalgam reduziert. Zeitweilig neutralisiert man mit Salzsäure. Dann übersättigt man mit Pottasche und äthert aus.

Hexamethylenglykol, Hexandiol-1,6,



(J. Hamonet, C. r. 136, 244; E. Haworth und W. H. Perkin, Soc. 65, 598), schwach bitter und frisch (*fraiche*) (H); brennend (H. und P.). Aus Diphenoxyhexan über Dijodhexan und Hexandioldiacetin (H); aus 1,6-Dibromhexan durch Kochen mit Wasser und Pottasche (H. und P.).

Die Substanzen sind anscheinend verschieden.

2,2-Dimethylbutandiol-1,3, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$

(E. Swoboda und W. Fosseck, M. 11, 389; M. Lilienfeld und S. Tauß, M. 19, 77), schwach brennend (S. und F.); bitter (L. und T.). Acetaldehyd wird mit Isobutyraldehyd mittels alkoholischen Kalis kondensiert.

4-Methylpentandiol-1,4,



(L. Henry, C. r. 143, 1221), süßlich und bitter. Man läßt auf 45 g Butyrolacton Methylmagnesiumjodid (aus 25 g Magnesium erhalten) einwirken und verarbeitet das Reaktionsgemisch in bekannter Weise. Nach Zusatz von trockenem Natriumsulfat und etwas Alkohol wird ausgeäthert.

Trimethyltrimethylenglykol, 2-Methylpentandiol-2,4,



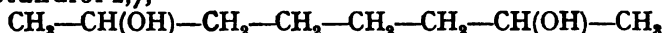
(N. Zelinsky und J. Zelikow, B. 34, 2857), süßlich. Diacetonalkohol wird mit 3 proz. Natriumamalgam reduziert.

2-Methylpentandiol-1,3, Trimethyltrimethylenglykol,



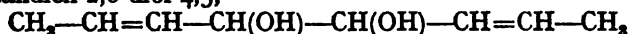
(N. Zelinsky und J. Zelikow, B. 34, 2858), süßlich. Man reduziert Diacetonalkohol mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom.

Octandiol-2,7,



(E. E. Blaise und A. Koehler, (Bl. [4] 7, 416), scharf widerlich süß. Octandion-2,7 wird mit Natrium bei Gegenwart von Natronlauge reduziert.

Octandien-2,6-diol-4,5,



(E. Charon, A. ch. [7] 17, 267), brennend, ein wenig bitter.

Hexamethyltrimethylenglykol,



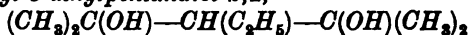
(A. Slawjanow, J. r. 39, 140; C. 1907, II, 134), zusammenziehend.

2,2,5-Trimethylhexandiol-1,3,



(E. Swoboda und W. Fossek, M. 11, 384; Ad. Lieben, M. 17, 70), kühlend, pfefferminzähnlich. Man kondensiert Isobutylaldehyd und Valeraldehyd mit alkoholischem Kali.

2,4-Dimethyl-3-äthylpentandiol-2,4,



(V. Grignard, C. r. 134, 849), brennend.

3,7-Dimethylnonandiol-2,8,



(F. St. Kipping, Soc. 63, 119), brennend und unangenehm.

2,6-Dimethylnonandiol-2,8,

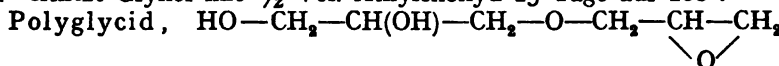


(H. Rupe, S. Pfeiffer und J. Splittgerber, B. 40, 2816), sehr bitter. 2,6-Dimethylnonen-1-ol-8 wird 5—6 Stunden mit 10 proz. Schwefelsäure und mit Alkohol gekocht.

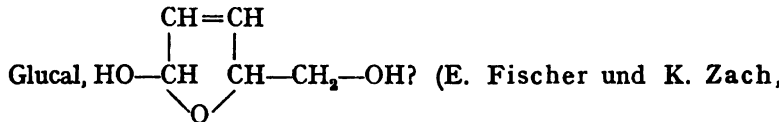
Von zahlreichen wichtigen Glykolen wird leider der Geschmack nicht angegeben, so z. B. von der Serie Methyl-3-pentandiol-2,4, Methyl-3-hexandiol-2,4 und Methyl-3-heptandiol-2,4 (P. Abelmann, B. 42, 2500).

Außer den nachfolgenden Alkoholoxyden findet man solche auf S. 209, 213, 230, 399 ff.

Diäthylenglykol, $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ (A. Wurtz, A. ch. [3] 69, 317, 332), anfangs süßlich, später etwas bitter. „Sa saveur n'est point sucrée. Au premier moment elle paraît douceâtre, mais un arrière-goût un peu amère ne tarde pas à se prononcer“. Man erhitzt Glykol mit $\frac{1}{2}$ Vol. Äthylenoxyd 15 Tage auf 100° .



(J. U. Nef, A. 335, 232), süß. Glycid wird 4 Stunden im Druckrohr auf $200-220^\circ$ erhitzt.

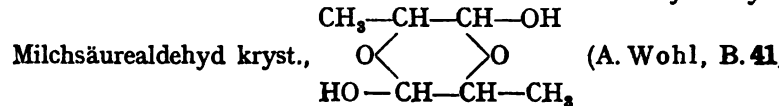


Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1913, 315), stark bitter.

Hexylenglykoloxyd, $C_6H_{10}O(OH)_2$ (S. Przybytek, B. 18, 1353), schwach, etwas bitter. Diallyldioxyd wird mit Wasser 3 Tage auf 100° erhitzt.

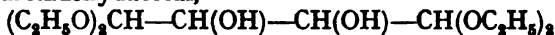
Hexylenglykoloxyd, $C_6H_{10}O(OH)_2$ (A. Bigot, A. ch. [6] 22, 433), bitter-süß. Aus Epichlorhydrin entsteht mit Natrium bei Gegenwart von Äther Hexylendioxyd $CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH}}-CH_2-$

aus diesem durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr das Glykoloxyd



3609; A. Wohl und M. Lange, B. **41**, 3612), schwach bitter. Zur Herstellung muß man folgende Etappen zurücklegen: Dichloressigsäure, Diäthoxyessigäther, Diäthoxyessigsäurepiperidid, Aldehydacetal des Methylglyoxals, Milchsäurealdehydacetal, Milchsäurealdehyd. Das Acetal läßt man mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure 3 Tage stehen. Dann neutralisiert man genau mit Barytwasser und dampft das Filtrat im Vakuum ein.

Weinsäurealdehydacetal,



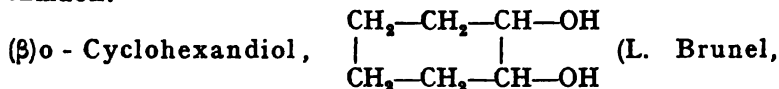
(A. Wohl und B. Mylo, B. **45**, 341), *brennend*, mäßig bitter. Man oxydiert Äthylendialdehydacetal mit Permanganatlösung.

Tert. Isobutylglykol- β -hydroxylamin, Methyl-2-hydroxylamino-propan-diol-1,3, $(HO-CH_2)_2C(CH_3)-NH-OH$ (O. Piloty und O. Ruff, B. **30**, 2057), süß. Nitroisobutylglykol, $CH_3-C(NO_2)(CH_2-OH)_2$ (L. Henry, C. r. **121**, 210), wird in wässriger Lösung bei Gegenwart von Aluminiumsulfat mit Natriumamalgam bei 0° reduziert.

Cf. Die analoge Verbindung S. 208.

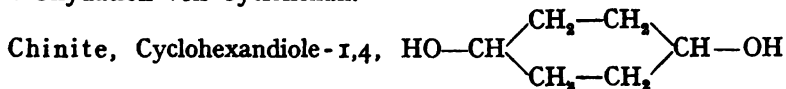
Alkyllische Glykole.

Die beiden einfachsten Vertreter haben süß-bitteren Geschmack.



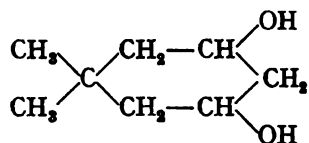
C. r. **136**, 383), leicht süß, dann bitter. Man erhitzt das entsprechende Jodhydrin mit wässriger Kalilauge 20 Minuten auf 75—80°, dann 2 Stunden auf 130—140°, gibt darauf etwas Pottasche hinzu und schüttelt mit alkoholhaltigem Äther aus.

W. Markownikoff (A. **302**, 1) beschreibt einen o-Chinit, der mit obiger Verbindung nicht völlig in seinen Eigenschaften übereinstimmt, als schwach süß, dann bitterlich schmeckende Substanz. Er erhält ihn durch Oxydation von Cyclohexan.



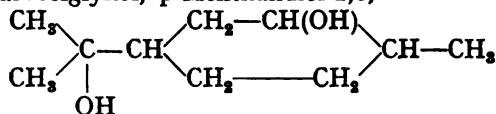
(A. Baeyer, B. **25**, 1038; A. **278**, 93; R. Willstätter und R. Lessing, B. **34**, 506). Beide Stereoisomeren „zeigen einen anfangs schwach süßen, dann bitteren Geschmack“. Die Transverbindung „schmeckt in festem Zustand anfangs süß, dann bitter“. Aus Succinylbernsteinsäureester erhält man durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure p-Diketoexamethylen. Dieses wird mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Natriumbicarbonat im Kohlensäurestrom reduziert. Trennung der Stereoisomeren durch siedendes Aceton. Transchinit krystallisiert sofort rein aus, Cischinit erst später und allmählich. Acetyltranschinit erstarrt sofort, Acetylcischinit erst nach längerer Zeit. Verseifung der Acetylverbindung durch Barytwasser.

Dimethyl-1,1-cyclohexanol-3,5,



(N. D. Zelinsky und A. E. Uspensky, B. 46, 1466), ausgesprochen süß. Dimethylhydroresorcin wird mit Natrium in eitelalkoholischer Lösung reduziert.

Dihydrocarveolglykol, p-Menthandiold-2,8,



(A. Baeyer, B. 23, 1589), bitter. Man lagert an Dihydrocarveol Bromwasserstoffsäure an, tauscht das Brom mit Silberacetat gegen $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ aus und verseift das Reaktionsprodukt.

Terpinhydrat

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C} - \text{CH} \\
 | \quad / \quad \backslash \\
 \text{OH} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\
 \quad \quad \quad \backslash \quad / \\
 \quad \quad \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2
 \end{array}$$

(Hager, II,

1028), schwach aromatisch, etwas bitterlich.

Camphenglykol,

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{HO} \quad \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{HO} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2
 \end{array}$$

(G. Wagner, B. 23,

2311), erfrischend.

Zu den alicyclischen Glykolen kann man auch das süß schmeckende δ -Oxy- α -piperidon (S. 676) rechnen, wenn man annehmen will,

daß es in seiner tautomeren Form $\text{HO}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{N} \end{array} \text{C} - \text{OH}$

zur physiologischen Wirkung kommt. Die Analogie mit Chinit ist augenfällig. Ferner das süßlich-bitter schmeckende β -Oxy- α -pyrrolidon,

$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \text{N} = \text{C} - \text{OH} \end{array}$ (S. 675), dessen Struktur der des o-Chinitis entspricht.

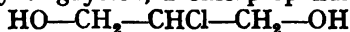
Alicyclische Ketonglykole siehe S. 203.

b) Halogenglykole.

Leider ist nur von wenigen Halogenglykolen der Geschmack bekannt. Chlortrimethylenglykol, α -Monochlorhydrin und sein Homologes, Chlorbutylenglykol schmecken süß. Sie reihen sich den schon behandelten Glykolen als einfachste Familienmitglieder

an und sind Geschmacksanaloge entsprechender Glycerine. Aus letzteren kann man sie sich durch Austausch von OH gegen Cl entstanden denken.

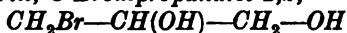
Chlortrimethylenglykol, 2-Chlorpropandiol-1,3,



(L. Henry, Bl. B. [2] **37**, 365, 521), süß und *stechend*. Man behandelt Allylalkohol mit unterchloriger Säure.

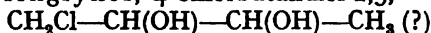
α -Monochlorhydrin, Chlorpropylenglykol, 3-Chlorpropandiol-1,2, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (M. Berthelot, A. **88**, 311), zuckerartig und *dann stechend*. Man sättigt Glycerin mit trockenem Chlorwasserstoff und erhitzt dann im Autoklaven auf 100°.

α -Monobromhydrin, 3-Brompropandiol-1,2,



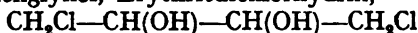
(M. Berthelot und de Luca, A. **101**, 71), *scharf und aromatisch*.

Chlorbutylenglykol, 4-Chlorbutandiol-2,3,



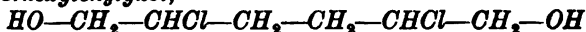
(H. Zikes, M. **6**, 348), süßlich. Man sättigt Butenylglycerin bei 100° mit HCl-Gas, erhitzt 36 Stunden im Rohr auf 100°, wiederholt diese Operationen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert mit Baryumcarbonat und äthert aus.

Dichlorbutylenglykol, Erythritdichlorhydrin,



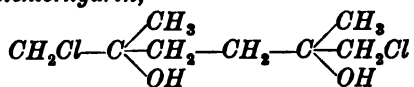
(V. de Luynes, A. ch. [4] **2**, 406), bitter. Man erhitzt Erythrit mit 12—15 Teilen konz. Salzsäure auf 100°.

Dichlorhexylenglykol,



(S. Przybytek, B. **18**, 1350; L. Henry, B. **7**, 415), *stechend*. Man lagert unterchlorige Säure an Diallyl an.

Diisobutenyldichlorhydrin,



(S. Przybytek, B. **20**, 3241), *brennend*. Man lagert an Diisobutenyl $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ unterchlorige Säure an.

Salzsaures Quercitan, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_3$ (L. Prunier, A. ch. [5] **15**, 1), sehr süß. Man erhitzt Quercit mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 120—140°.

o) Aldehyd(Keton-)glykole.

Noch näher als die Aldehyd(Keton)alkohole stehen die Aldehyd(Keton)glykole den Zuckerarten. Gleich letzteren haben sie deshalb ausgesprochen süßen Geschmack (cf. S. 184, 194, 206, 212). Da die einfacheren Glykole schon an sich süß schmecken, so ist die Aldehyd(Keton)gruppe für das Zustandekommen des Geschmacks nicht von ausschlaggebender Bedeutung; möglich, daß sie die Geschmacksintensität erhöht. Durch eine Methylgruppe erhalten die Substanzen einen bitteren Nebengeschmack.

Glycerinaldehyd und Methylglycerinaldehyd, Dioxyaceton und Methylodioxyaceton sind physiologisch wie chemisch homolog.

dl-Glycerinaldehyd, Propandiol-2,3-al-1,



(A. Wohl, B. **31**, 1796, 2394), schwach süß und zugleich bitter. Die Lösung schmeckt süßer als die feste Substanz, weil letztere wahrscheinlich



bimolekular ist:



. Acroleinacetal wird



mit Permanganatlösung bei 2—3° zu Glyceroseacetal oxydiert (A. Wohl und C. Neuberg, B. **33**, 3095). Dieses zerfällt bei zweitägiger Einwirkung von $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure glatt in Alkohol und Glycerose.

Methylglycerinaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$

(A. Wohl und Fr. Frank, B. **35**, 1907), süß, nachher etwas bitterlich. Methylglycerinaldehydacetal (S. 396) bleibt mit der 10fachen Menge $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann entfernt man die Schwefelsäure mit Barytwasser, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft das Filtrat im Vakuum ein.

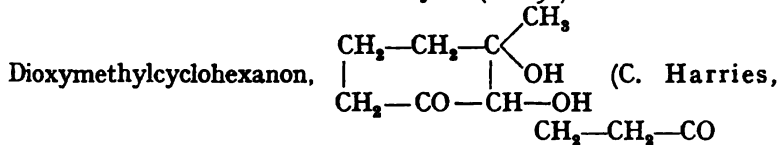
Dioxyaceton, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (O. Piloty, B. **30**, 3161). „Das Dioxyaceton schmeckt süß und bewirkt auf der Zunge ein Gefühl starker Kühlung.“ Nitroisobutylglycerin (L. Henry, Bl. B. [3] **30**, 7, 25), dargestellt aus Nitromethan und Formaldehyd, wird zu dem Hydroxylamin $(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NH}-\text{OH}$ reduziert. Aus diesem gewinnt man Diacetonoxim. Letzteres wird in 10facher Menge Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Brom behandelt. Man entfernt dann die Bromwasserstoffsäure durch Blei- und Silbercarbonat, fällt gelöste Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff aus, dampft das Filtrat im Vakuum zum Syrup ein, nimmt diesen mit Alkoholäther auf und dampft die Lösung wiederum ein.

Methylodioxyaceton, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (O. Diels und E. Stephan, B. **42**, 1788). „Es besitzt den charakteristisch bitter-süßen Geschmack der methylierten Zucker.“ „Der Zucker schmeckt gleichzeitig bitter und süßlich kühlend.“ Benzoyldimethylketol wird in Chloroformlösung bromiert. 10 g des entstandenen Monobromids $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Br}$ werden in eine eiskalte Lösung von 4,2 g Kalihydrat in 200 g Wasser eingetragen. Man schüttelt 3—4 Stunden bei 0°, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert die Benzoësäure ab, neutralisiert genau mit Kalilauge, dampft im Vakuum bei 35—40° ab und nimmt den Rückstand mit kaltem Alkohol auf. Die Lösung wird eingedampft.

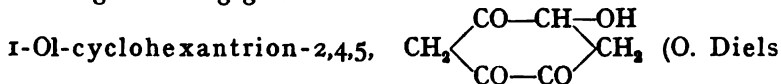
Weinsäuredialdehyd, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ (A. Wohl und B. Mylo, B. **45**, 344). Die Lösung schmeckt mäßig süß mit schwach bitterem Nachgeschmack. Der amorphe Aldehyd schmeckt ziemlich stark süß, der kristallisierte, höher molekular

schwach bitter. Man läßt 6,4 g Weinsäuredialdehydacetale mit der 10fachen Menge $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert mit der berechneten Menge Barytwasser, zuletzt mit einer Spur Baryumacetat und gibt gefälltes Calciumsulfat hinzu. Man zentrifugiert und dampft die Lösung bei 35–40° im Vakuum ein. Durch mehrmalige Behandlung mit Methylalkohol entfernt man etwas Calciumsulfat. Schließlich erhält man einen syrupösen Rückstand, den man langsam über Calciumchlorid verdunsten läßt. Es scheidet sich krystallisierte Dialdehyd ab, der in wässriger Lösung monomolekular enthalten ist. Dampft man die Lösung bei 40–50° im luftverdünnten Raum ein, so gewinnt man den amorphen Aldehyd.

Auch das Dioxim des Dialdehyds (S. 292) schmeckt süß.



Methylcyclohexanon $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$ wird mit Permanganatlösung geschüttelt.



und M. Stern, B. 40, 1623, 1626), *herb* süß mit saurem Vorgeschmack. „Der süße Geschmack der Verbindung — der dem Dimethylketol fehlt — würde durch das Auftreten der zweiten Hydroxylgruppe seine Erklärung finden und die Verbindung in Analogie zu den Zuckern setzen.“ Man kondensiert Oxaläther mit Dimethylketol in eitelätherischer Lösung mittels Natriumäthylat zu dem Natriumsalz des Triketons. Es wird mit Schwefelsäure zerlegt.

In der Substanz wird noch eine Enolgruppe angenommen, deren Ort unbekannt ist. Die obige Annahme ist nicht unbedingt nötig. Denn unter Umständen genügt eine Hydroxylgruppe, z. B. beim Acetol und ähnlichen Substanzen (S. 190), vollständig zur Hervorbringung süßen Geschmacks.

d) Aromatische Glykole.

Von den eigentlichen aromatischen Glykolen ist nur das Anetholglykol süß, das mit dem gleichfalls süßen Anethol verwandt ist. Im allgemeinen pflegt der Eintritt einer Phenylgruppe in das Molekül eines Süßstoffes einen Geschmacksumschlag nach bitter zu bewirken (cf. S. 101 und S. 134). So wird aus Glykol das bittere Phenylglykol, aus Glycerin das bittere Phenylglycerin (S. 101). Die Erscheinung tritt besonders dann ein, wenn gleichzeitig Anhydridbildung vorliegt. So

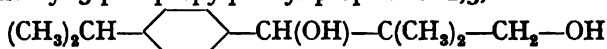
schmecken Phenylglycerinäther und Guajacolglycerinäther — beide aus süß schmeckenden Bestandteilen aufgebaut — bitter. Eine ganz analoge Beobachtung wurde schon S. 188 bei den Glykoläthern erwähnt.

Legt man ein Hydroxyl der Glykole durch Ätherifizierung fest, so schwindet der süße Geschmack oder geht in bitter über. Wenn mit steigendem Molekulargewicht Unlöslichkeit eintritt, so wird natürlich jede Substanz geschmacklos.

Bei den aromatischen Dialkoholen findet man einige süß-bittere Verbindungen. Sie sind nahe Verwandte der auf S. 191 besprochenen süßen aromatischen Alkohole. Hier wie dort beobachtet man, daß die Isomerie anscheinend keinen Einfluß auf den Geschmack hat. Denn 1-Äthylol(1')-2-methoxybenzol und 1-Äthylol(1')-4-methoxybenzol schmecken gleich süß. Ebenso haben o-Di- α -oxyäthylbenzol und die entsprechende p-Verbindung den gleichen süßbitteren und schließlich o- und m-Xyloglykol den gleichen bitteren Geschmack.

* Phenylglykol, Styrolenalkohol, $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-OH$, (Darst. Th. Zincke, A. **216**, 293), *kühlend, dann schwach bitter und ätzend*. Man kocht Styrolbromid mit $\frac{1}{2}$ Teil Pottasche und 2 Teilen Wasser 3—4 Tage am Rückflußkühler und äthert dann aus.

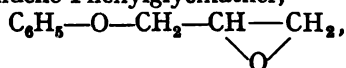
2-Dimethyl-3-p-isopropylphenyl-propandiol-1,3,



(Fr. Schubert, M. **24**, 251), äußerst bitter. Zu einem Gemenge von Isobutylaldehyd und Cuminol tropft man unter guter Kühlung 7 proz. alkoholische Kalilauge. Man läßt über Nacht stehen, erhitzt dann noch 1 Stunde im Wasserbade und fraktioniert das Reaktionsprodukt im Vakuum.

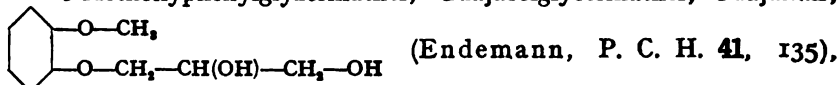
Anetholglykol, $CH_3-O-C_6H_4-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$, (E. Varenne und L. Godefroy, C. r. **140**, 591), süßlich. Man behandelt Dibromanethol mit alkoholischer Kalilauge.

Phenoxypropandiol, $C_6H_5-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ (E. Fourneau, Journ. pharm. et chim. [7] **1**, 55; C. **1910**, I, 1134; les Établissements Poulenc frères und E. Fourneau, Paris, D.R.P. 219325, Kl. 12q, 14. Oktober 1908; Darst. Th. v. Lindemann, B. **24**, 2147), *kühl, etwas brechenenerregend, anästhesierend* (F.); schwach bitter (P. und F.). Man erhitzt Epichlorhydrin mit Phenol 6 Stunden im Druckrohr auf 150°. Der entstandene Phenylglycinäther,

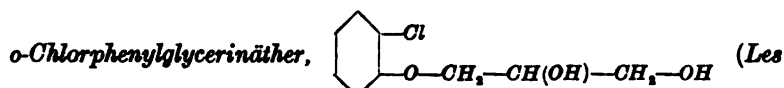


wird mit Wasser 12 Stunden auf 110—120° erhitzt.

o-Methoxyphenylglycerinäther, Guajacolglycerinäther, Guajamar,

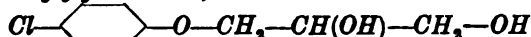


bitter *aromatisch*. Darstellung aus Guajacol und wasserfreiem Glycerin.

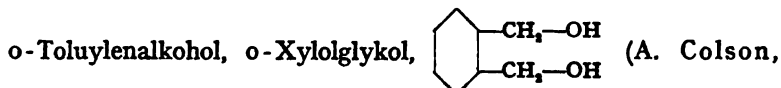


Établissements Poulenc frères und E. Fourneau, Paris, DRP. 219 325, Kl. 12q, 14. Oktober 1908), fast geschmacklos.

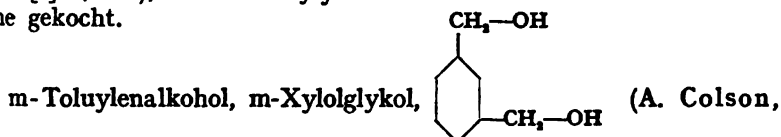
p-Chlorphenylglycerinäther,



(*Les Établissements Poulenc frères und E. Fourneau, Paris, D.R.P. 219 325, Kl. 129, 14. Oktober 1908), fast geschmacklos.*



A. ch. [6] 6, 106), bitter. *o*-Xylylenbromid wird mit Wasser und Pottasche gekocht.

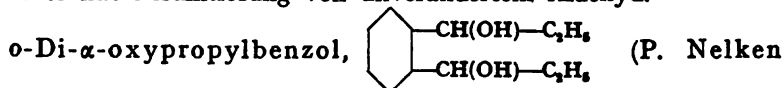


A. ch. [6] 6, 111), bitter. *m*-Xylylenbromid wird mit Wasser und Pottasche gekocht.

Brommesitylenglykol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{CH}_2-\text{OH})_2$ (A. Colson, A. ch. [6] 6, 99), *geschmacklos.*



und H. Simonis, B. 41, 987), erst süß, dann bitter. Man läßt Methylmagnesiumjodid auf *o*-Phthalaldehyd einwirken, zerlegt das Reaktionsprodukt unter Eiszusatz mit Salzsäure, äthert das Glykol aus und befreit es mit Bisulfitlösung von unverändertem Aldehyd.

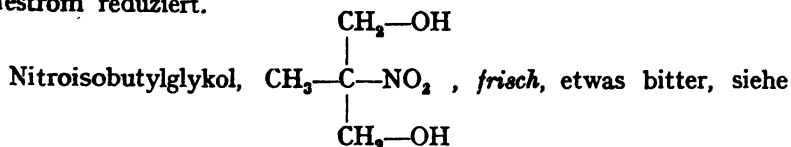


und H. Simonis, B. 41, 988), „zeigt die gleichen Eigenschaften“ wie die vorhergehende Verbindung, dürfte also erst süß, dann bitter schmecken. Aus Äthylmagnesiumjodid und *o*-Phthalaldehyd.

p-Di- α -oxyäthylbenzol,



(H. Ingle, B. 27, 2527), anfangs süß, nachher bitter. *p*-Diacetylbenzol, erhalten aus Terephthalylidimalonäther durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol, wird mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom reduziert.



Glyceroseoxim, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, bitter, siehe S. 290.

Dioxyacetonoxim,
$$\begin{array}{l} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{C}=\text{N}-\text{OH}$$
, süßlich, siehe S. 291.

S. 291.

Weinsäuredialdehyd-dioxim,

$\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, ganz schwach süß, siehe S. 292.

Glycerosedihylacetal, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$, *brennend*, siehe S. 396.

Methylglycerinaldehydacetal,

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bitter *brennend*, siehe S. 396.

Glycerinsäureäthylester, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, bitter, siehe S. 431.

d-Weinsäuredimethylester,

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$, süßlich, siehe S. 439.

Chloralhydrat, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$, bitter *kratzend*, siehe S. 753.

Butylchloralhydrat, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$, bitter, siehe S. 752.

3. Verbindungen mit 3 Hydroxylgruppen (Glycerine).

Zur Darstellung von Glycerinen geht man von einem Alkohol aus, der eine doppelte Bindung enthält. An letztere lagert man Brom oder unterchlorige Säure an und tauscht das Halogen durch Behandlung mit verseifenden Agentien gegen Hydroxyl aus; oder man oxydiert das Ausgangsmaterial direkt mit Permanganatlösung und lagert durch diese Operation 2 Hydroxyle der Doppelbindung an.

In der Glycerinreihe herrscht der Süßgeschmack durchaus vor. Bitter schmeckende Substanzen gehören zu den Ausnahmen. Auch die wenigen untersuchten Aldehydglycerine (conf. S. 189, 194, 201), die schon als Zuckerarten zu bezeichnet sind, und der cyclische Phloroglucit schmecken süß. Tasterindrücke sind selten geworden.

Die Phenylgruppe macht das Glycerin bitter (conf. S. 203).

Homologie des Geschmacks findet sich in folgenden Reihen: Glycerin, Butantriol-1,2,3, Pentantriol-1,2,3 (süß);

Butantriol-1,2,4, 4-Methylpentantriol-1,2,4 (süß);

Hexantriol-1,2,4, 6-Heptantriol-1,2,4, 4-Äthylhexantriol-1,2,4 (bitter).

Verschiedenheit des Geschmacks bei Isomeren beobachtet man in folgenden Fällen:

Hexantriol-1,2,5: süß-bitter, Hexantriol-1,2,4: bitter;

4-Methylpentantriol-1,2,4: süßlich, 2-Methylpentantriol-1,2,3: bitterlich süß;

4-Hexantriol-1,2,4: bitter, 2-Methylpentantriol-4,6,7: süßlich.

Glycerin, „Ölsüß“, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (C. W. Scheele, Crel's Annalen 1 (1878), 99; 2, 328), rein süß. Durch Verseifung von Fetten.

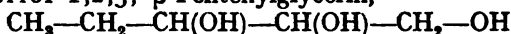
Butantriol-1,2,3, Butenylglycerin,



(Ad. Lieben und S. Zeisel, M. 1, 832), rein süß. Man sättigt Crotylalkohol mit Brom, kocht das Dibromid mit Wasser am Rückflußkühler, destilliert $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit Bleioxyd usw.

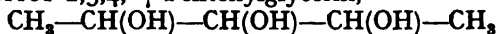
Butantriol-1,2,4, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (I. G. Wagner, B. 27, 2437; 2. H. Pariselle, A. ch. [8] 24, 346), süß *und brennend*. 1. Man oxydiert Allylcarbinol mit Permanganatlösung. 2. Man erhitzt das entsprechende Tribromid mit der gleichen Menge Kaliumacetat 6 Stunden auf 125° , wäscht den Ester mit Wasser, destilliert ihn und verseift ihn mit Baryhydrat.

Pentantriol-1,2,3, β -Pentenylglycerin,



(G. Wagner, B. 21, 3349), süß. Allylvinylcarbinol wird mit Permanganatlösung oxydiert.

Pentantriol-2,3,4, γ -Pentenylglycerin,



(G. Wagner, B. 21, 3351; J. Reif, B. 41, 2741), süß *und brennend* (W.); etwas bitter (R.). Methylallylcarbinol wird mit Permanganatlösung oxydiert.

Amylglycerin, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ (A. Bauer, J. 1861, 664), süß *und aromatisch*. Man erhitzt Bromamylenglykol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ in ätherischer Lösung mit Kalkhydrat auf 100° .

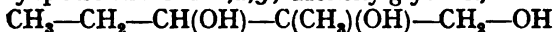
Hexantriol-1,2,4, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (H. Fournier, Bl. [3] 13, 121), ein wenig bitter. Aus Äthylallylcarbinol mit Permanganatlösung.

Hexantriol-1,2,5, Hexylglycerin,



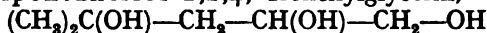
(W. Markownikoff, B. 13, 1842; derselbe und Kablukow, J. r. 13, 355), süß-bitter. Das Bromid des Methylcrotylcarbinolacetats wird mit Silberacetat in das Glycerintriacetat übergeführt. Letzteres wird aus dem Ester durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser frei gemacht.

2-Methylpentantriol-1,2,3, Hexenylglycerin,



(Ad. Lieben und S. Zeisel, M. 4, 41), bitterlich-süß. Das Bromid des Methyläthylallylalkohols wird mit 30 Teilen Wasser gekocht. Man destilliert die flüchtigen Nebenprodukte ab, entfernt Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen der Flüssigkeit mit Bleioxyd und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf. Die Lösung wird sukzessive mit H_2S , Silberacetat, wieder mit H_2S usw. behandelt.

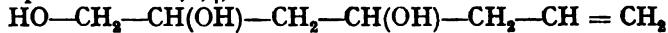
4-Methylpentantriol-1,2,4, Isohexylglycerin,



(P. Orloff, A. 233, 358), süßlich. Dimethylallylcarbinol wird unter starker Kühlung mit unterchloriger Säure und dann mit Kalihydrat

behandelt. Man dampft ab, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet und extrahiert mit 95proz. Alkohol.

6-Heptadien-1,2,4,

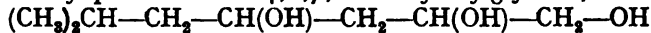


(W. Dubiniewicz, J. r. **21**, 467), äußerst bitter. Man oxydiert Diallylcarbinol mit Permanganatlösung.

4-Äthylhexantriol-1,2,4,

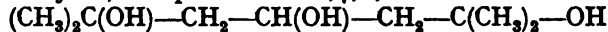
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$
(S. Reformatzky, J. pr. N. F. **40**, 408), sehr bitter. Diäthylallylcarbinol wird mit unterchloriger Säure in das Chlorhydrin, letzteres mit Kali in das Glycerin übergeführt.

2-Methylpentantriol-4,6,7, Isobutylallylglycerin,



(G. Wagner, B. **27**, 2435), süßlich. Isobutylallylcarbinol wird mit Permanganatlösung oxydiert.

Dimethyl-2,6-heptantriol-2,4,6,



(L. Bouveault und F. Levallois, A. ch. [8] **21**, 419), süß. Man behandelt β -Oxyglutarsäuremethylester mit Magnesiummethyljodid.

Trimethyl-2,4,5-hexantriol-2,4,5,

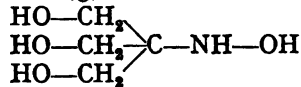


(L. Bouveault und F. Levallois, A. ch. [8] **21**, 420), süß. Citramal-

säuredimethylester
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$
 wird mit Methylmagnesiumjodid behandelt.

*Trotzdem es so nahe liegt, den Geschmack der Glycerine festzustellen, ist es doch in vielen Fällen nicht geschehen; so, um einige Beispiele anzuführen, nicht beim Methyl-3-pentantriol-2,3,4 und Methyl-3-hexantriol-2,3,4 (P. Abelmann, B. **43**, 1580, 1583), ferner nicht beim Hexylallylglycerin (G. Wagner, B. **27**, 2435), 3-Methylbutantriol-2,3,4 (Ad. Lieben und S. Zeisel, M. **7**, 68) und vielen anderen.*

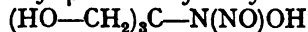
Tert. Isobutylglyceryl- β -hydroxylamin, 1-Methylol-2-hydroxylamino-2-propan-1,3,



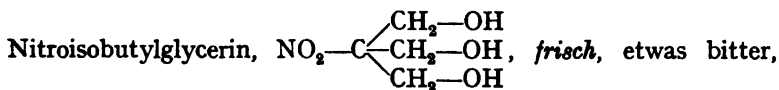
(O. Piloty und O. Ruff, B. **30**, 1658), schwach süßlich. Nitroisobutylglycerin wird bei Gegenwart von Aluminiumsulfat mit Natriumal amalgam reduziert.

Die Substanz ist ein völliges Analogon des gleichfalls süßen tert. Isobutylglykol- β -hydroxylamins (S. 199). Das verwandte tert. Isobutylglycerylamin dagegen schmeckt als Chlorhydrat salzig bitter (S. 473).

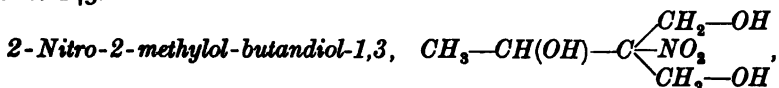
Tert. Isobutylglyceryl- β -nitrosohydroxylamin,



(O. Piloty und O. Ruff, B. **30**, 1660), sauer.

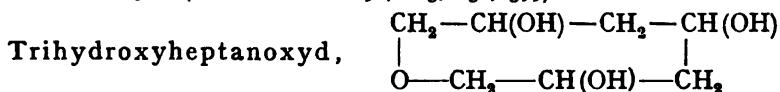


siehe S. 143.



frisch, siehe S. 143.

Alkoholoxyde (siehe ferner S. 198, 213, 230, 399).



(1. S. Reformatzky, J. pr. N.F. **41**, 58; 2. M. Saytzeff, A. **185**, 138), *brennend* süßlich (R.); schwach süßlich (S.). 1. Aus Diallylcarbinol mit unterchloriger Säure und Kalilauge. 2. Aus Tetrabromdiallylcarbinolacetat entsteht mit Silberacetat und Eisessig das Triacetat des Glycerinoxyds. Man verseift mit Alkohol und Salzsäure.

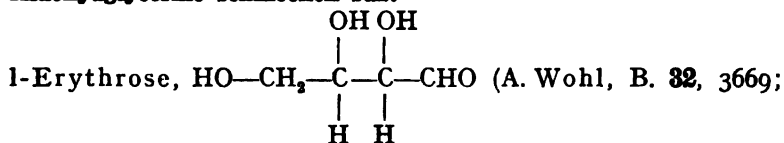
Chitose siehe unten.

Mannitanmonobromhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (G. Bouchardat, A. ch. [5] **6**, 122), leicht bitter. Man kocht Mannitdibromhydrin mit Wasser.

Aldehydglycerine.

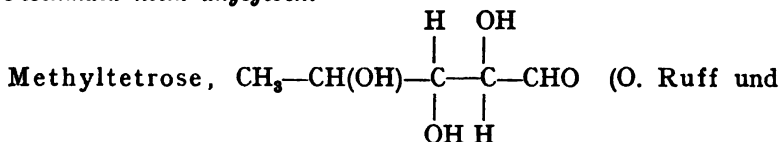
Die Glycerine mit einer Aldehydgruppe gehören zu den Zuckerarten. Der Geschmackscharakter wird durch die 3 Hydroxylgruppen gegeben. Struktur und Konstitution können nur feinere, bislang nicht bekannte Geschmacksunterschiede verursachen.

Aldehydglycerine schmecken süß.



cf. O. Ruff und Meußner, B. **34**, 1366), süß. 1-Erythrosediacetamid (S. 242) wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt.

Von der stereoisomeren *a*-Erythrose (O. Ruff, B. **32**, 3672) wird der Geschmack nicht angegeben.



H. Kohn, B. **35**, 2362; Darst. E. Fischer, B. **29**, 1381), sehr süß. Rhamnoseoxim wird durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Tetraacetylramnonsäurenitril übergeführt, dieses durch ammoniakalisches Silberoxyd in Methyltetrosediacetamid. Letzteres wird durch Erwärmen mit 5 Teilen 5 proz. Salzsäure gespalten. Man kann auch Rhamnonsäure abbauen. Der Zucker wird ev. in das

Phenotrichlorhydrin, Benzoltrichlorhydrin, C₆H₅Cl₃O₃ (L. Carius, A. 136, 323), brennend. Man schüttelt Benzol mit unterchloriger Säure.

Phenylglycerin, Stycerin, C₆H₅—CH(OH)—CH(OH)—CH₂—OH (E. Grimaux, Bl. [2] 20, 118), bitter. Styronbromid wird mit Wasser und Silberacetat auf 150—165° erhitzt.

Es wäre nicht unwichtig, den Geschmack weiterer aromatischer Glycerine festzustellen, um zu sehen, ob alle bitter sind, z. B. den vom 2-p-Tolylpentantriol-2,4,5, 3-p-Tolylhexantriol-3,5,6, 4-p-Tolylheptantriol-4,6,7 (E. Grischkewitsch-Trochimowski, J. r. 42, 1543, C. 1911, I, 1511), ferner den vom Mesicerin (A. Colson, A. ch. [6] 6, 94) usw.

4. Verbindungen mit 4 Hydroxylgruppen.

Zu den Alkoholen mit 4 OH-Gruppen gehören bereits wichtige Zuckerarten, die Xylosen, Arabinosen usw.

Literatur: Edmund O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, dritte Auflage, 1904, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

Emil Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, 1909, Berlin, Julius Springer.

E. Fischer, B. 23, 2114; 27, 3189.

Darstellung.

Eine ganze Anzahl hierher gehöriger Substanzen wird aus Naturprodukten direkt isoliert oder auf mehr oder weniger kompliziertem Wege gewonnen, so Erythrit, 1-Arabinose, 1-Xylose, Chinovose, Rhamnose, Fucose, Kondurit, Soberythrit, Limonetrin.

Eine allgemeine Darstellungsmethode von Tetrosen besteht in der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, welche 2 Doppelbindungen enthalten (Darstellung von Hexyl- und Octylerythrit, von Limonetrin). Das gleiche Verfahren führt bekanntlich auch zu Glykolen und Glycerinen.

Zu Aldosen gelangt man auf folgenden Wegen:

1. Man reduziert die entsprechenden Säuren, welche in Form ihrer Lactone vorliegen müssen (Verfahren von E. Fischer, B. 22, 2204; 23, 930). Die Reduktion wird mit Natriumamalgam in möglichst kalter 10 proz. Lösung vorgenommen. Man sorgt dafür, daß die Flüssigkeit stets ganz schwach sauer ist und befördert den Prozeß durch energisches Schütteln. Schließlich führt man durch Alkalilauge unverändertes Lacton in das Salz der Oxysäure über, neutralisiert, dampft stark ein und fällt Salze durch viel Alkohol aus usw.

2. Man oxydiert Säuren, welche die Gruppe —CH(OH)—CO₂H enthalten, zu den ein Kohlenstoffatom weniger besitzenden Aldehyden (Verfahren von C. F. Croß, E. J. Bevan und Cl. Smith, P. Ch. S. 194, 115; O. Ruff, B. 31, 1573). Als Oxydationsmittel dient Wasserstoffsperoxyd, als Sauerstoffüberträger Ferriacetat.

3. Man baut die ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Hexosen zu Pentosen ab (Verfahren von A. Wohl, B. 26, 730). Der Weg führt

über das Oxim der Hexose. Es wird mit Essigsäureanhydrid in Pentacetylhexonsäurenitril verwandelt. Aus diesem gewinnt man durch ammoniakalisches Silberoxyd die Acetamidverbindung der Pentose und schließlich letztere selbst durch Spaltung der ersteren mit verdünnter Schwefelsäure.

Alkohole mit 4 Hydroxylgruppen schmecken süß, gleichgültig ob sie eine Aldehydgruppe enthalten oder nicht, ob sie Äther darstellen, ob sie aus offenen oder ringförmig geschlossenen Ketten bestehen.

Es sind zurzeit nur 2 Ausnahmen bekannt, der Octylerythrit, bei dem die Höhe des Molekulargewichts bitteren Geschmack verursachen dürfte, und der Dibromkonduvit, in dem zweifellos das Brom diese Wirkung äußert.

Es ist anzunehmen, daß auch der Geschmack der nicht gekosteten Zuckerarten süß ist.

Chinovose und Rhamnose haben bitteren Nebengeschmack, der öfters methylierten Zuckern eigentümlich ist. Daß er durch eine geringfügige Verunreinigung bedingt ist, ist nicht anzunehmen, weil beide Substanzen, namentlich aber die Rhamnose, sehr genau erforscht sind. Andererseits hat man auch Mannose lange Zeit für bitter gehalten, desgl. die Aloinose, die später mit d-Arabinose identifiziert wurde.

Tastempfindungen haben völlig aufgehört.

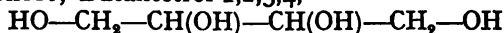
Ein Einfluß der Isomerie ist wenig erkennbar. α - und β -Hexylerythrit schmecken z. B. gleich. Ebenso unterscheiden sich die zahlreichen Aldosen nicht durch den Geschmack. Dagegen sind die sehr verschieden gebauten cyclischen Alkohole, Soberythrit und Limonetrit deutlich durch den Geschmack unterscheidbar.

Die drei stereoisomeren Arabinosen schmecken in fester Form — ihrer Löslichkeit entsprechend — verschieden. Es handelt sich aber nicht um qualitative, sondern um graduelle Differenzen. Quantitative Messungen wären sehr erwünscht.

Propylphycit, $C_9H_{16}O_4$ (L. Carius, A. **134**, 71), sehr süß. Man lagert an Epichlorhydrin unterchlorige Säure an. Das entstandene Dichlorhydrin wird in dem dreifachen Volumen Alkohol gelöst. Man verdünnt mit dem 10 fachen Volumen Wasser und trägt einen Überschub von Barythydrat ein. Dann folgt sukzessive Behandlung mit Schwefelsäure, Baryumcarbonat, Silbercarbonat, Schwefelwasserstoff usw.

Konstitution ist unbekannt.

dl-Erythrit, Butantetrol-1,2,3,4,



(J. Stenhouse, A. **68**, 80; L. Maquenne und G. Bertrand, C. r. **132**, 1565; O. Ruff, B. **32**, 3677), süß, etwas schwächer als Orcin (St.); ausgeprägter Zuckergeschmack (M. und B.); sehr süß (R.). 1. Die Flechten *Rocella tinctoria* oder *R. fuciformis* werden kalt mit verdünnter Kalkmilch extrahiert. Aus dem Filtrat fällt man mit Salz-

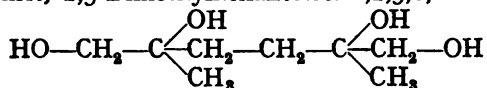
säure Erythrin aus. Dieses wird einige Stunden mit Kalkmilch gekocht. Man fällt den gelösten Kalk mit Kohlensäure aus, dampft zur Trockne und extrahiert Orcin mit Äther. Aus der konz. Lösung wird Erythrit mit Alkohol ausgefällt. 2. Man mischt d- und l-Erythrit (M. und B.). 3. Man reduziert Erythrose mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom.

α -Hexylerythrit, Hexantetrol-1,2,5,6,

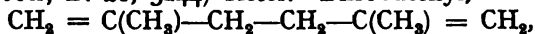
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$
 oder $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ (G. Wagner, B. **21**, 3344). „Der Geschmack der Krystalle ist ein schwacher, aber rein süßer und erfrischender.“ Man tropft allmählich eine Lösung von 77 g Permanganat in 2 l Wasser zu 30 g in 1 l Wasser suspendiertem Diallyl. Nach komplizierter Verarbeitung erhält man einen Sirup, aus dem zunächst α -Hexylerythrit auskrystallisiert, während β -Hexylerythrit in Lösung bleibt.

β -Hexylerythrit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ (G. Wagner, B. **21**, 3345). „Der Geschmack ist gleichfalls ein schwach süßer und erfrischender.“ Darstellung siehe oben.

Octylerythrit, 2,5-Dimethylhexantetrol-1,2,5,6,



(S. Przybytek, B. **20**, 3244) bitter. Diisobutenyl,



wird in das Dichlorhydrin verwandelt und letzteres mit viel Wasser und Pottasche 8 Tage lang gekocht.

Dulcitchlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] **27**, 176), geschmacklos.

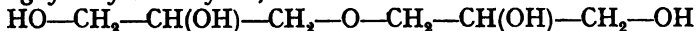
Mannitchlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (G. Bouchardat, A. ch. [5] **6**, 114), fast geschmacklos.

Mannitdibromhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$ (G. Bouchardat, A. ch. [5] **6**, 114), fast geschmacklos.

Alkoholoxyde (siehe S. 198, 209, 230, 399).

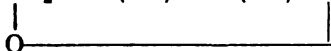
Diglycerin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$ (W. Will, Ztschr. f. das ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **1**, 23; C. **1906**, II, 1000), süß. Man erhitzt Glycerin 7–8 Stunden derart, daß das sich abspaltende Wasser abdestillieren kann.

Diglycerylmethylal,



(R. Höland, A. **240**, 241), *eigentümlich widerlich* süß. Alkoholfreies Natriumglycerinat wird mit Methylenchlorid im Druckrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Man nimmt das Reaktionsprodukt mit Eitelalkohol auf, dampft das Filtrat ein und extrahiert mit Eiteläther.

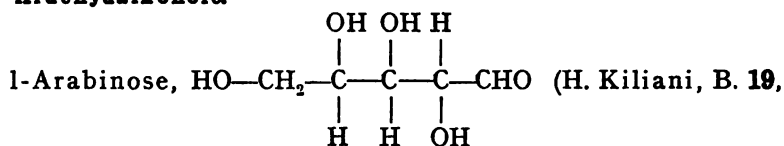
Styracit, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (?)



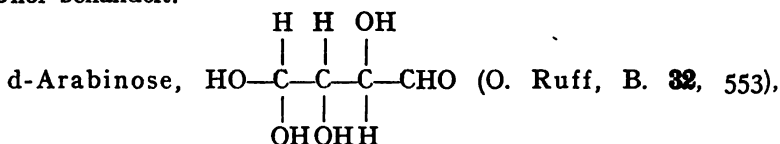
(Y. Asahina, B. **45**, 2363), anfangs süß, dann bitter. Aus den Fruchtschalen von *Styrax Obassia* Sieb. und Zucc.

Anhydrosorbit, $C_6H_{12}O_5$ (E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 2070), süß und hinterher schwach bitter. Man reduziert Anhydroglykose mit Natriumamalgam.

Aldehydalkohole.

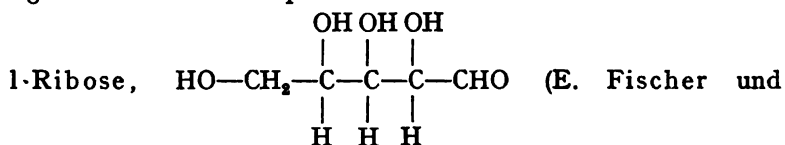


3030; Beilstein, I, 1037) sehr süß (K.); weniger süß als Rohrzucker, aber viel süßer als Galaktose. Man erhitzt 1 kg Kirschgummi mit 8 kg 2proz. Schwefelsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers 18 Stunden auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Barytwasser, dampft stark ein und extrahiert mit dem mehrfachen Volumen 96proz. Alkohol. Die Lösung wird zum Sirup eingedunstet und dieser nochmals mit Alkohol behandelt.

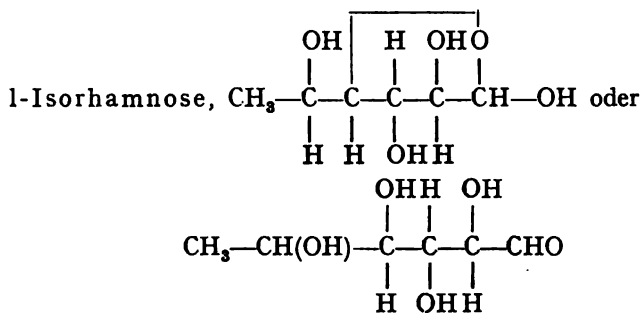


süß. 500 g glykonsaurer Kalk werden in 1½ l Wasser heiß gelöst. Die 35° warme Lösung wird mit der 1½ Atomgewicht aktivem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsperoxyd und mit Ferriacetat versetzt. Nach 6 Stunden dampft man im Vakuum zum dicken Sirup ein und extrahiert diesen erst mit 2 l 95proz. Alkohol, dann mit 1 l 90proz. Alkohol. Die mit Tierkohle entfärbten Auszüge werden auf ¼ abgedunstet und krystallisieren gelassen.

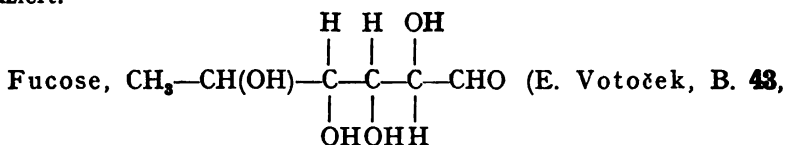
dl-Arabinose, HO-CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO (A. Wohl, B. **26**, 742; O. Ruff, B. **32**, 554, 555), süß. „Der Geschmack der 3 Arabinosen in Lösung ist gleich süß, derjenige der festen Substanzen der verschiedenen Löslichkeit entsprechend verschieden.“ Man mischt alkoholische Lösungen der aktiven Komponenten.



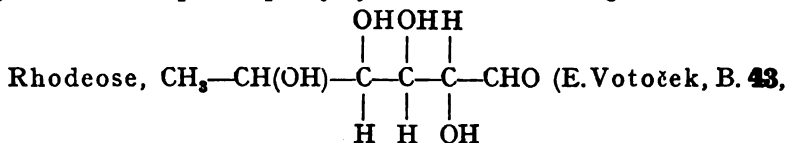
O.Piloty, B. **24**, 4214, 4220; W. A. van Ekenstein und J. J. Blanksma, Chemisch Weekblad **6**, 373; C. **1909**, II, 14), süß. Arabonsäure wird mit Pyridin in wässriger Lösung auf 135° erhitzt. Das erhaltene l-Ribonsäurelacton wird mit Natriumamalgam in bekannter Weise reduziert. Isolierung des Zuckers als p-Bromphenylhydrazon, das mit Benzaldehyd gespalten wird.



E. Fischer und H. Herborn, B. **29**, 1961; E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 3763), süß. Rhamnonsäure, durch Oxydation von Rhamnose mit Brom gewonnen, wird in Form ihres Lactons in wässriger Pyridinlösung 3 Stunden im Autoklaven auf 150–155° erhitzt. Das erhaltene Isorhamnonsäurelacton wird mit Natriumamalgam in bekannter Weise reduziert.

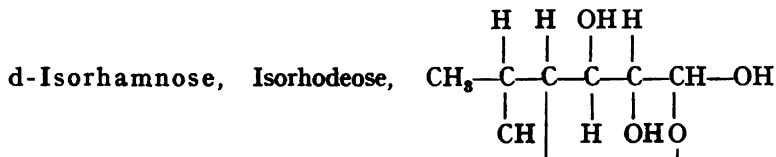


469; **37**, 3859; J. A. Widtsoe und B. Tollens, B. **33**, 141; B. Tollens und F. Rorive, B. **42**, 2009), *angenehm* süß. 5 kg Seetang (*fucus serratus*) werden mit verdünnter Salzsäure digeriert, gewaschen und abgepreßt. Dann erhitzt man das Material mit 5 l 5 proz. Schwefelsäure 11 Stunden im Wasserbade, neutralisiert das Filtrat mit Calciumcarbonat, filtriert und dampft im Vacuum ein. Der Sirup wird mit Alkohol vom Gummi befreit. Die rohe Fucose wird über das Phenylhydrazon, das mit Benzaldehyd zerlegt wird, gereinigt. Man kann auch von *fucus nodosus* ausgehen und das p-Bromphenylhydrazin zur Isolierung benutzen.



469; **37**, 3859; Ztschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **24**, 248; **25**, 297; **27**, 15; B. Tollens und F. Rorive, B. **42**, 2009; H. J. Taverne, C. **1895**, I, 56; M. Hoehnel, Ar. **234**, 647, süß. Man löst 50g Convolvulin in 375 ccm gesättigtem Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und fügt Schwefelsäure hinzu. Dann leitet man 40 Stunden lang Dampf durch die Lösung. Das Filtrat wird im Vacuum abgedampft, der Traubenzucker durch Gärung entfernt und die Rhodeose durch das Methylphenylhydrazon gereinigt, das mit Benzaldehyd gespalten wird.

Über Rhodeose und Fucose siehe noch C. 1911, I, 1119.



(E. Votoček, B. **43**, 479; **44**, 819; E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 3763, 3769), süß. Aus Purginsäure (V.); Triacetylmethylglykosid-bromhydrin wird zu Triacetyl-methyl-d-isorhamnosid reduziert, dieses mit Barytwasser zu β -Methyl-d-isorhamnosid verseift und letzteres mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt (F. u. K.)

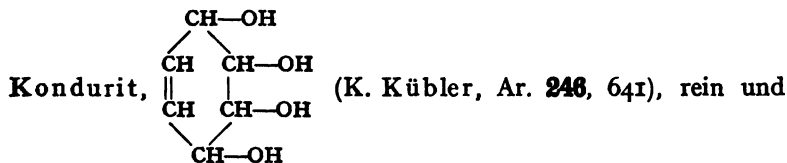
Tetrodopentose, $\text{C}_5\text{K}_{10}\text{O}_8$ (Y. Tahara, Biochem. Ztschr. **30**, 266), schwach süßlich. Bei der Darstellung des Tetrodongiftes aus den Eierstöcken giftiger Igelfische als Nebenprodukt erhalten.

N-Dimethyloltartramid,

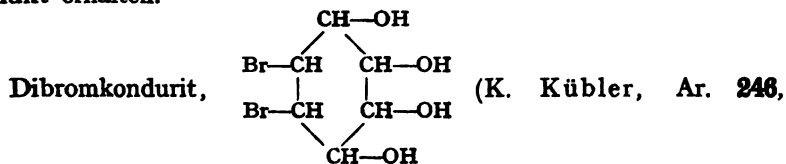
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
(R. Feibelmann, Privatmitteilung; Darst. A. Einhorn, A. **361**, 142), süß. Man versetzt 32 ccm Formalin (37,5%) mit 1 g Barythydrat, gibt allmählich 30 g Tartramid hinzu und erwärmt gelinde.

Cyclische Alkohole.

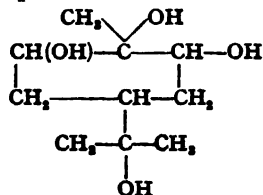
Die cyclischen Alkohole mit 4 Hydroxylgruppen neigen zu süßem Geschmack.



intensiv süß. Aus Condurangorinde (*Marsdenia Condurango*) als Nebenprodukt erhalten.

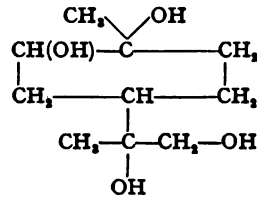


653), bitter. Durch Einwirkung von Brom auf Kondurit.
cis-Sobrerithrit, p-Menthantetrol-1,2,6,8,



(G. Wagner und K. Slawinski, B. **32**, 2068), süß. Man oxydiert Sobrerol oder Pinolhydrat mit Kaliumpermanganatlösung. Man schüttelt 50 ccm l-Pinen mit 2 l 10 proz. Essigsäure und 2 proz. Natriumhypochloritlösung (2 Mol ClOH mit 1 Mol Pinen), die man im Laufe von 2¹/₂—3 Stunden sehr allmählich hinzufügt. Dann macht man mit Kalilauge alkalisch, sättigt mit CO₂, gibt Pottasche zu und äthert aus. Erst gehen ölige Bestandteile, später nur Sobrerythrit in den Äther hinein.

Limonerythrit, Limonetrit, p-Mentantetrol-1,2,8,9,



(G. Wagner, B. **23**, 2315), schwach süßlich. 65 g Limonen werden in 1 l Wasser suspendiert und mit 5 l 1 proz. Permanganatlösung oxydiert. Das Filtrat wird mit 40 g Magnesiumsulfat zersetzt und durch einen Dampfstrom von Verunreinigungen befreit. Dann äthert man aus. Der Ätherrückstand krystallisiert und wird mit etwas Äther gewaschen.

Verbindung C₁₅H₂₄O₄ (E. Deußen, A. **359**, 258), lang andauernd bitterer, an Chinin erinnernder Geschmack. Aus Caryophyllen mit Permanganatlösung.

5. Verbindungen mit 5 Hydroxylgruppen.

Darstellung.

Eine große Zahl hierher gehöriger Substanzen wird zweckmäßig aus Naturprodukten gewonnen oder kann überhaupt nur aus solchen hergestellt werden: Adonit, Quercit, Galaktose, d-Glykose, d-Mannose, d-Fructose, l-Sorbose, Cacaoose, Hederose.

Reine Alkohole gewinnt man ferner durch Reduktion entsprechender Aldosen.

Die wertvollste synthetische Darstellungsmethode der Aldosen beruht auf der Reduktion der entsprechenden Säurelactone, die nach den auf S. 211 gemachten Angaben durchgeführt wird. Die Säurelactone selbst werden aus den Aldopentosen durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung der entstandenen Cyanhydrine erhalten (siehe S. 234). Aktive Oxy Säuren werden in bekannter Weise durch Alkaloidspaltung aus den racemischen gewonnen, gewisse Säuren ferner durch Umlagerung stereoisomerer Verbindungen, indem man diese mit Chinolin (Pyridin) in wässriger Lösung erhitzt (E. Fischer, B. **23**, 2133; **24**, 2137, 3622).

Die berühmten Synthesen des Trauben- und Fruchtzuckers von E. Fischer siehe S. 221 und 223. Sie werden ausführlich B. **23**, 2137 beschrieben.

Zum Nachweis, zur Isolierung und Reindarstellung von Zuckerarten dienen Reagentien, die entweder auf die Hydroxyle oder auf die Aldehyd-

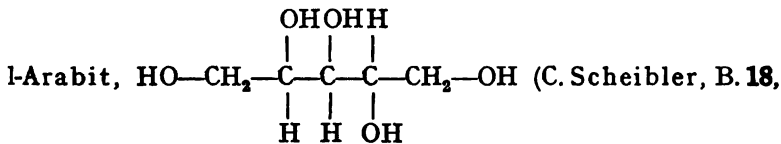
(Keton)-gruppe wirken. Im ersteren Falle kommt Benzaldehyd in Betracht. Dieser bildet wohl charakterisierte, von J. Meunier (C. r. **106**, 1425, 1732; cf. E. Fischer, B. **27**, 1531) entdeckte Verbindungen von acetalähnlicher Struktur, welche bei Gegenwart von Mineralsäure entstehen und durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure gespalten werden. Im zweiten Fall wendet man Hydrazine (Phenyl-, α -Methylphenyl-, Benzylphenyl-, p-Bromphenyl-, Naphthylhydrazin) an. Die Methode, welche in den Händen E. Fischers (B. **20**, 824) glänzende Erfolge gezeitigt hat, führt zu schwerlöslichen Hydrazonen. Diese werden zweckmäßig durch Einwirkung von Benzaldehyd (A. Herzfeld, B. **28**, 442; E. Fischer, A. **288**, 145) oder Formaldehyd (O. Ruff und G. Ollendorf, B. **32**, 3235) zerlegt.

Die Krystallisation der Zucker, welche oft erhebliche Schwierigkeiten macht, wenn man nicht über Impfmateriale verfügt, ist unbedingt nötig, wenn man bei Geschmacksprüfungen Irrtümer vermeiden will.

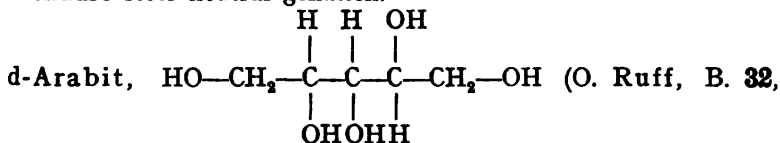
Die Verbindungen mit 5 Hydroxylgruppen schmecken ausnahmslos süß.

Die Geschmacksqualität ist anscheinend, wenigstens soweit die vorliegenden Angaben einen Rückschluß gestatten, von der Konstitution unabhängig. Zweifellos ist auch der Geschmack der nicht angeführten Zuckerarten süß. Über die Abhängigkeit der Geschmacksstärke von der Konstitution liegen zwar keine Untersuchungen vor, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß Aldosen und Ketosen im allgemeinen süßer als die reinen Alkohole schmecken. Das steht völlig im Einklang mit den auf S. 194, 201, 206 und 209 besprochenen Tatsachen. Eine weitere Stütze der Beobachtung, daß die CO- und CHO-Gruppe die Süßkraft der Alkohole steigert, finden wir in der Wahrnehmung, daß ihre Festlegung die Geschmacksintensität stark herabsetzt. Denn sowohl Glykoseoxim wie die Acetamidverbindungen der Zuckerarten, welche auf S. 242 zur Abhandlung kommen, schmecken ausnahmslos nur schwach süß.

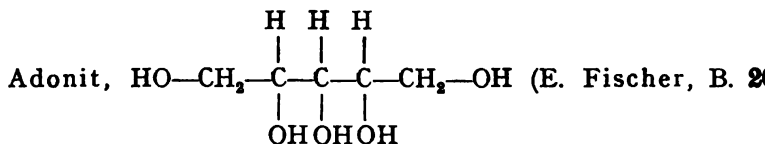
a) Reine Alkohole.



1321; H. Kiliari, B. **20**, 1233), süß. Arabinose wird in wässriger Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Die Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure stets neutral gehalten.



555), süß. Man reduziert d-Arabinose mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung unter energischem Schütteln.



633; E. Merck, *ibid.*). „Die Lösung schmeckt anfänglich süß, doch verschwindet der Eindruck des Süßen rasch und hinterläßt auf der Zunge ein gewisses stumpfes Gefühl.“ Darstellung aus *Adonis vernalis*. Man reduziert Ribose mit Natriumamalgam zuerst in schwach saurer, dann in schwach alkalischer Lösung.

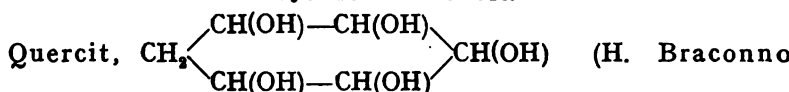
Rhamnit,

$\text{CH}_2\text{---CH(OH)---CH(OH)---CH(OH)---CH(OH)---CH}_2\text{---OH}$
(E. Fischer und J. Tafel, B. **21**, 1658; E. Fischer und O. Pilot, B. **23**, 3103), sehr süß. Rhamnose wird in 10proz. Lösung in starkem Kälte mit 2proz. Natriumamalgam reduziert. Man schüttelt heftig und hält die Flüssigkeit anfangs sauer, später schwach alkalisch. Sobald Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert wird, filtriert man, neutralisiert das Filtrat genau, dampft stark ein und gießt in heißem Eitelalkohol. Die Lösung wird eingedampft; man krystallisiert aus heißem Aceton um.

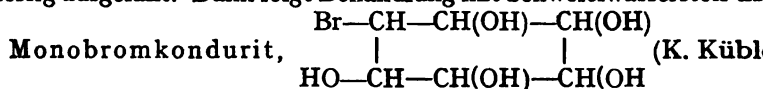
Heptanpentol-1,2,4,6,7,

$\text{HO---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---OH}$
(W. Dubiniewicz, J. r. **21**, 467), rein süß. Diallylcarbinol wird mit neutraler 1proz. Permanganatlösung geschüttelt. Man treibt unverändertes Ausgangsmaterial mit Wasserdampf über. Die rückständige Flüssigkeit wird bei 40–50° zur Trockne gebracht und das Pentol mit 96proz. Alkohol extrahiert.

Cyclische Alkohole.

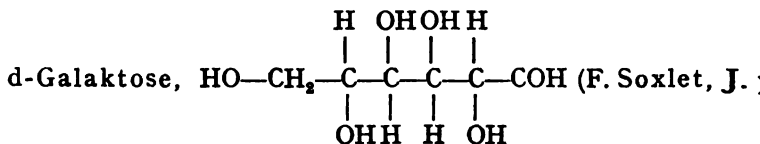


A. ch. [3] **27**, 392, *angenehm* süß. Zerkleinerte Eicheln werden mit kaltem Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit wird im Vakuum bei höchstens 40° eingedunstet. Vergärbare Zucker werden durch Behandlung mit Bierhefe zerstört und Gerbstoffe sowie andere Verunreinigungen mit Bleiessig ausgefällt. Dann folgt Behandlung mit Schwefelwasserstoff usw.



Ar. **246**, 651), süß. Aus Kondurit mit Brom in wässriger Lösung bei 50°

b) Aldosen.

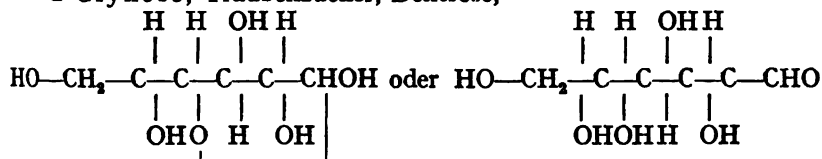


N.F. **21**, 269), rein süß, jedoch weit weniger als Rohrzucker. Man kocht 500 g Milchzucker 6 Stunden mit 2 l 2 proz. Schwefelsäure, sättigt mit Calciumcarbonat und verdunstet. Durch Zusatz von Alkohol befördert man die Abscheidung der Galaktose.

Weder von *l*- noch von *dl*-Galaktose (E. Fischer und J. Hertz, B. **25**, 1259, 1255) wird der Geschmack erwähnt.

Galtose, $C_6H_{12}O_6$ (C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein, R. [2] **16**, 269), schwach süß. Man erhitzt Galaktose in 20proz. Lösung mit 10proz. Bleioxyd. Unveränderte Galaktose wird durch Gärung beseitigt, gleichzeitig entstandene Talose als Naphthylhydrazon ausgefällt.

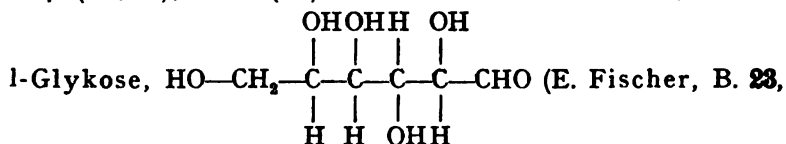
d-Glykose, Traubenzucker, Dextrose,



(E. Fischer, B. **23**, 799). Nach Soxlet sind 100 Teile Glykose ebenso süß wie 43 Teile Rohrzucker, nach anderen Autoren wie 45–65 Teile. Die Darstellung durch Invertierung von Stärke oder Rohrzucker ist bekannt. Die komplette Synthese geht von der α -Acrose aus, welche aus Formaldehyd gewonnen wird. Sie wird sukzessive in *dl*-Mannit, *dl*-Mannose und *dl*-Mannonsäure verwandelt. Letztere wird in die beiden aktiven Komponenten gespalten. *d*-Mannonsäure wird dann in *d*-Glykonsäure umgewandelt, deren Lacton schließlich zu *d*-Glykose reduziert wird.

Die *Tollenssche Glykoseformel* (B. **16**, 923) wird neuerdings auch von E. Fischer (B. **45**, 461) bevorzugt.

Kaliumglykosat, $C_6H_{11}O_6K$ (Winkler, Jahrbuch der Pharm. S. 18; cf. E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten **1904**, 548; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt. **1904**, 501), nicht süß (W., L.); bitter (St.).

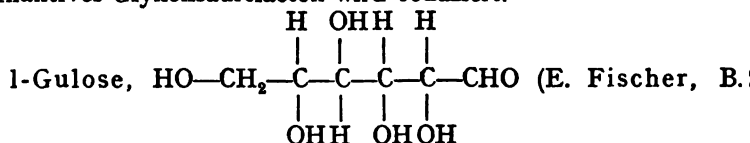


2618), rein süß. Durch Anlagerung von Blausäure an Arabinose oder durch Erhitzen von *l*-Mannonsäurelacton, das aus der racemischen Säure durch Spaltung mit Alkaloiden gewonnen wird, mit Chinolin erhält man *l*-Glykonsäure. Deren Lacton wird in üblicher Weise mit Natriumamalgam in heißer wässriger Lösung reduziert.

dl-Glykose,

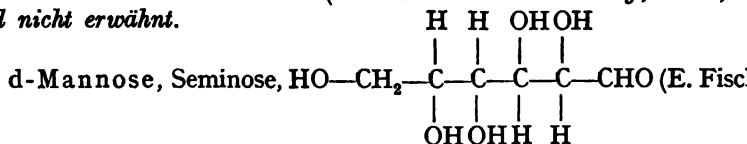
$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO}$
(E. Fischer und J. Tafel, B. **20**, 2566; E. Fischer, **23**, 2620), rein

süß. 1. Man löst gleiche Teile der aktiven Bestandteile in Wasser. 2. Inaktives Glykonsäurelacton wird reduziert.



2628; E. Fischer und R. Stahel, B. **24**, 532), süß. Xylose wird durch Behandlung mit Blausäure und darauf folgende Verseifung mit Barium in l-Gulonsäurelacton übergeführt. Letzteres wird mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reduziert.

*Der Geschmack der d-Gulose (E. Fischer und O. Piloty, B. **24**, 532) wird nicht erwähnt.*



und J. Hirschberger, B. **21**, 1805; **22**, 365, 3218; cf. R. Reiß, B. **21**, 609; C. Neuberg und P. Mayer, H. **37**, 547), *angenehm süß oder irgend einen Beigeschmack. Die nicht völlig reine Substanz hat bitteren Nebengeschmack.* 1 Teil gesiebte Steinnußspäne werden mit 2 Teilen 6 proz. Salzsäure 6 Stunden im Wasserbade unter öfterem Rühren erhitzt. Man filtriert heiß und laugt den Preßrückstand nochmals aus. Die vereinigten Filtrate werden mit Tierkohle entfärbt und mit Natronlauge neutralisiert. Mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin fällt die Mannose als Hydrazon aus. Letzteres wird durch Erhitzen mit Benzaldehyd gespalten.

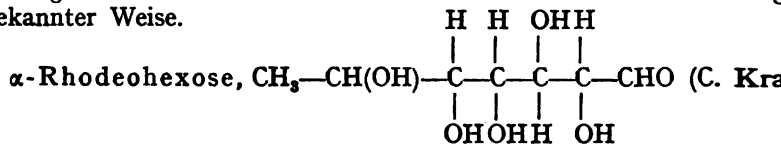
dl-Mannose,

$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO}$
(E. Fischer, B. **23**, 381, 390; C. Neuberg und P. Mayer, H. **37**, 547), rein süß. 1. Man reduziert dl-Mannonsäurelacton mit Natriumamalgam in üblicher Weise. 2. Man oxydiert dl-Mannit mit verdünnter Salpetersäure.

*Der Geschmack der l-Mannose (E. Fischer, B. **22**, 2204; **23**, 381) wird nicht besonders erwähnt. Sie schmeckt zweifellos süß.*

Rhamnohexose,

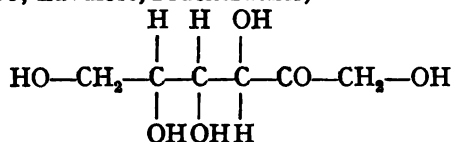
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO}$
(E. Fischer und O. Piloty, B. **23**, 3104), rein süß. 20 g Rhamnohexoselacton (Isodulcitcarbonsäure), dargestellt aus Isodulcit durch Lagerung von Blausäure, werden in 200 g Wasser gelöst und unter starker Kühlung mit 320 g 2½ proz. Natriumamalgam reduziert. Man hält die Flüssigkeit stets mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Verarbeitung in bekannter Weise.



B. 43, 487), süß. 5 g α -Rhodeohexonsäurelacton werden in 50 g Wasser gelöst und mit 80 g 2½ proz. Natriumamalgam reduziert. Man hält die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stets schwach sauer. Dann neutralisiert man genau, dampft ein, fällt die Salze mit Alkohol aus usw.

c) Ketosen.

d-Fructose, Lävulose, Fruchtzucker,



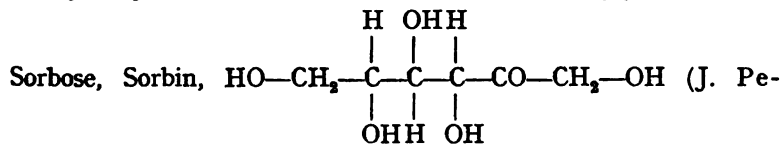
(E. Fischer, B. 23, 370, 386), ebenso süß oder noch etwas süßer als Rohrzucker. Die Darstellung aus Invertzucker und Inulin ist bekannt. Die vollständige Synthese geht von der α -Acrose aus, die aus Formaldehyd gewonnen werden kann. Es folgen die Zwischenprodukte: dl-Phenylglykosazon (mit essigsäurem Phenylhydrazin), dl-Glykosazon (durch Spaltung mit Salzsäure), dl-Fructose (durch Reduktion mit Zink und Essigsäure), dl-Mannit (durch Reduktion mit Natriumamalgam), dl-Mannose (durch Oxydation mit Salpetersäure), dl-Mannonsäure (durch Oxydation mit Brom), d-Mannonsäure (durch Spaltung mit Strychnin und Morphin), d-Mannose (durch Reduktion mit Natriumamalgam), d-Phenylglykosazon (durch Phenylhydrazin), Isoglykosamin (durch Reduktion), d-Fructose (durch salpetrige Säure).

dl-Fructose, α -Acrose,

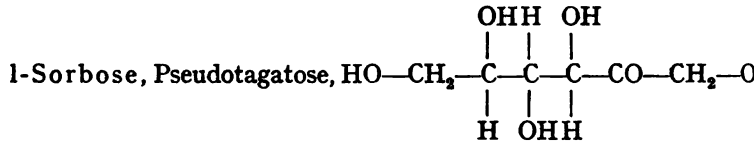


(E. Fischer und J. Tafel, B. 20, 1093, 2567, 3384, 3388; E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 22, 359), sehr süß. Aus Acroleinbromid durch Behandlung mit Barytwasser; aus Glycerose, dem Oxydationsprodukt des Glycerins; aus Formaldehydkondensationsprodukten, die man am besten nach O. Loew (B. 22, 475) darstellt.

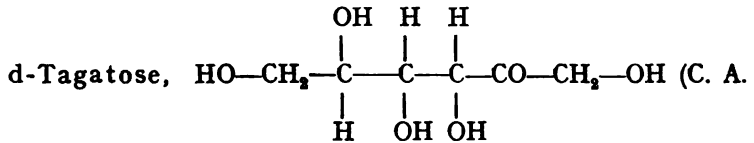
Der Geschmack von l-Fructose (E. Fischer, B. 23, 389, 392), die durch Vergärung von dl-Fructose entsteht, wird nicht angegeben.



louze, A. 83, 47; G. Bertrand, A. ch. [8] 3, 229; Bl. [3] 15, 627; cf. A. Freund, M. 11, 566). „Sein Geschmack ist stark süß und von dem des Rohrzuckers nicht zu unterscheiden.“ Man läßt den auf das spez. Gewicht 1,05—1,06 eingedampften Saft der Vogelbeeren (*sorbus aucuparia*) einige Tage stehen. Dann impft man ihn mit einer kräftigen Reinkultur von bacterium xylium und hält die Temperatur auf 30°, bis das Maximum der Reduktionskraft erreicht ist. Man klärt mit Bleiacetat, fällt mit Schwefelsäure genau aus und dampft das Filtrat im Vakuum ein.



(C. A. L. de Bruyn und W. A. van Ekenstein, R. [2] 16, 266) ziemlich süß. Man erhitzt eine 20proz. Lösung von Galaktose mit Kalk (3 % vom Gewicht des Zuckers) 3 Stunden auf 70°, entfernt unveränderte Galaktose (ca. 50 %) zum größten Teil durch Auskrystallisieren, löst den Sirup in Methylalkohol und extrahiert ihn mit Aceton. Der Acetonverdampfungsrückstand enthält ψ - und d-Tagatose neben etwas Galacton und Galaktose, die durch Gärung mit Hefe zerstört wird. Aus dem darauf durch Verdampfen erhaltenen Rückstand krystallisiert zuerst Pseudotagatose aus, darauf aus den Mutterlaugen d-Tagatose.



Darstellung siehe l-Sorbose.

Cocaoase, d-Talose (?), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 66, 40) süß. Das aus Cocablättern (*Erythroxylon spruceanum* von Java) isolierte Cocacitrin wird mit 4proz. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht. Man neutralisiert genau mit Baryt, dampft das Filtrat ein und extrahiert den Zucker mit Alkohol.

Hederose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (L. Vernet, C. r. 92, 360; Houdas, C. r. 128, 1463; F. A. Hartsen, Ar. 206, 299), ausgesprochen süß. Die Efeuglykosid Hederin, $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{O}_{19}$ oder $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_8$, wird mit verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Glykosedimethylacetal,

$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OCH}_3\text{)}_2$ (E. Fischer, B. 28, 1146), süß. 1 Teil wasserfreier Traubenzucker wird mit 20 Teilen Methylalkohol, der 1proz. Salzsäuregas enthält, 10–12 Stunden geschüttelt. Man neutralisiert mit Silbercarbonat, dampft das Filtrat im Vakuum ein und zieht den Rückstand mit Essigäther aus.

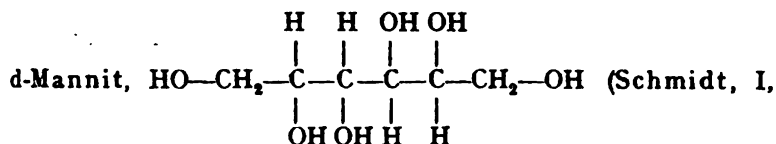
6. Verbindungen mit 6, 7 und 8 Hydroxylen.

In dieser Gruppe sind keine Ketone und nur eine aromatische Verbindung, das Hexaoxymethylbenzol, bekannt. Für die Darstellung kommen dieselben Methoden in Betracht, die für die niedrigeren Zuckerarten angewendet wurden (siehe S. 211).

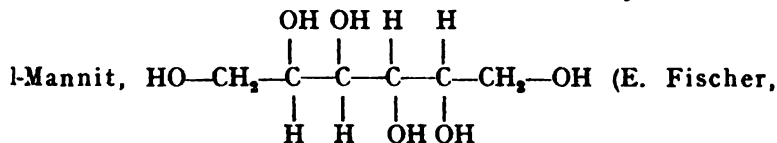
Verbindungen mit 6, 7 und 8 Hydroxylen schmecken süß. Unverkäuflich kennbar hat aber die Intensität des Geschmacks nachgelassen. Dies gilt zumal für die reinen Alkohole. Bei Sorbit, d-Talit, α -Galaheptose

Volemit und Scyllit wird die Schwäche des Geschmacks betont und α -Galactit ist fast geschmacklos. Auch α -Glykoheptose schmeckt nur schwach süß.

a) Reine Alkohole.



312; Proust, A. ch. [1] 57, 143; Ruspini, A. 65, 203), stark süß. Manna (von der Mannaesche, Fraxinus ornus S.) wird in einem halben Teil Wasser gelöst. Man klärt mit Eiweiß und filtriert heiß. Der Mannit wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

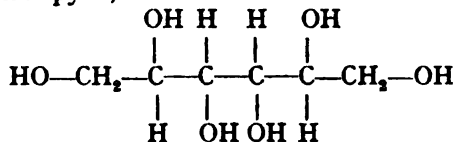


B. 23, 375; H. Kiliiani, B. 20, 2715), süß. Man reduziert l-Mannose oder Metazuckersäureanhydrid unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit Natriumamalgam.

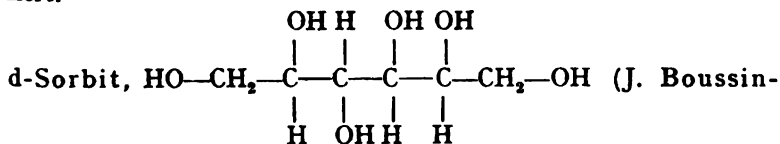
dl-Mannit, α -Acrit,

$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$
(E. Fischer und J. Tafel, B. 22, 100; E. Fischer, B. 23, 283), süß. Man reduziert dl-Mannose oder α -Acrose mit Natriumamalgam.

Dulcit, Melampyrit,



(Schmidt, I, 314; Laurent, A. 76, 358; 80, 345; G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 68), schwach süß. Madagaskar-Manna wird aus Wasser umkrystallisiert. Milchzucker oder Galaktose wird mit Natriumamalgam reduziert.

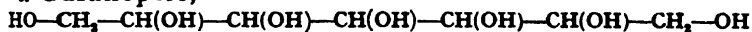


gault, A. ch. [4] 28, 376; C. Hitzemann und B. Tollens, B. 22, 1048; E. Fischer, B. 23, 3684), kaum süß. Vogelbeersaft wird vergoren und dann mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedunstet. Man reduziert d-Fructose mit Natriumamalgam in erst schwach saurer, dann ganz schwach alkalisch gehaltener Lösung. Nach geeigneter Verarbeitung wird die Hauptmenge des

der Perseit durch Zusatz von Holzgeist zur Abscheidung gebracht.
II. Mannoheptose wird mit Natriumamalgam reduziert.

Von *l*- und *dl*-Mannoheptit (*W. St. Smith, A. 272, 188, 189*)
findet sich keine Geschmacksangabe.

α -Galaheptit,



(*E. Fischer, B. 27, 3198; A. 288, 147*), schwach süß. α -Galaheptose wird mit Natriumamalgam in bekannter Weise reduziert.

Volemit, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$ (*E. Bourquelot, B. 28, 1973; E. Fischer, B. 28, 1973; J. Bougeault und G. Allard, C. r. 185, 796*), schwach süß. Aus dem Hutzpilz *Lactarius volemus* und den Wurzeln vieler Primulaceen.

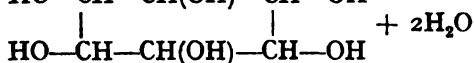
Galaoctit, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8$ (*E. Fischer, A. 288, 151*), fast geschmacklos. Galaoctose, aus α -Galaheptose über das Galaoctonsäurelacton gewonnen, wird mit Natriumamalgam reduziert.

Über den Geschmack von *d*-Mannoocit (*E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 28, 2235*) und α -Glykononit (*E. Fischer, A. 270, 107*) findet sich keine Angabe.

Scyllit, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (*G. Städeler und Fr. Th. Frerichs, J. pr. 73 48*), schwach süß. Leber, Milz und Nieren vom Hai, Rochen oder Dornhai werden mit Alkohol extrahiert. Reinigung erfolgt mittels Bleiessig

Cyclische Alkohole.

i-Inosit, Dambrose, Phaseomannit,

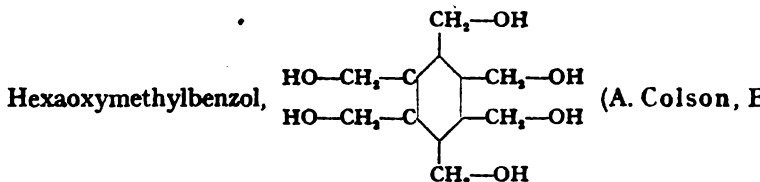


(*A. Girard, C. r. 73, 426; L. Maquenne, A. ch. [6] 12, 89; Hilger, A. 100, 333*), süß. Getrocknete Wallnußblätter werden mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden nacheinander mit Kalkwasser und Bleizucker gefällt. Dann wird der Inosit mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wird entbleit das zum Sirup eingedampfte Filtrat wird in ein Gemisch von 10 Teilen Alkohol und einem Teil Äther eingetragen.

Vom *d*-Inosit (*L. Maquenne, A. ch. [6] 22, 271*) und *l*-Inosit (*Ch. Tanret, C. r. 100, 910; derselbe und Maquenne, C. r. 110, 86*) wird kein Geschmack angegeben.

Phenose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (*L. Carius, A. 136, 327; A. Baeyer, B. 25, 1038*). „Sie schmeckt süß, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf.“ Benzoltrichlorhydrin wird in etwas Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz auf eine ca. 1proz. Lösung gebracht. Dazu gibt man Soda (drei Mol) und erwärmt 6—8 Stunden im Wasserbade. Dann neutralisiert man genau mit Salzsäure, äthert Verunreinigungen aus, dunstet die Flüssigkeit vorsichtig ein und extrahiert den Rückstand mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit Bleiacetat entchlort und die Phenose schließlich mit Bleiessig ausgefällt.

Baeyer leugnet die Reinheit der Verbindung.

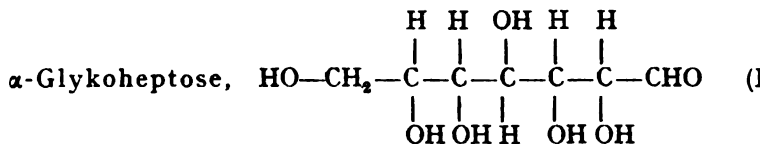


[2] 46, 197), bitter. Hexamethylbenzol wird in das Chlorid, $C_6(CH_2Cl)_6$ und dieses durch Kochen mit Alkalilauge in den Alkohol übergeführt.

Der einzige aromatische Alkohol mit 6 Hydroxygruppen schmeckt bitter gleich den Xylolalkoholen (S. 205).

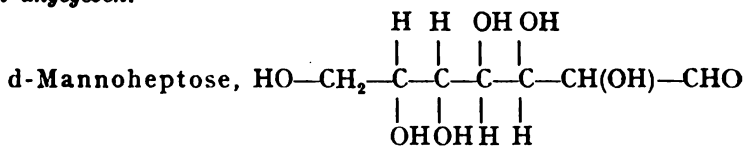
Bei alicyclischen mehrwertigen Alkoholen ist die Ringform ohne Einfluß auf den Geschmack: Chinite, o-Cyclhexandiol, Phloroglucit, Soberythrit, Limonetrit, Kondurit, Damboni, Bromkondurit, Quercit, Pinit, Quebrachit, Bornesit, Inosit und Phenose haben süßen Hauptgeschmack.

b) Aldosen.



Fischer, A. 270, 72), schwach süß. 50 g α -Glykoheptonsäurelacton werden in 500 g Wasser unter Zusatz von 4 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach starker Abkühlung mit 250 g 2½proz. Natriumamalgam geschüttelt. Man hält die Lösung mit Schwefelsäure dauernd sauer und verbraucht im Laufe von 50 Minuten 750 g Amalgam. Dann macht man mit Natronlauge schwach alkalisch, neutralisiert nach einer halben Stunde genau mit verdünnter Schwefelsäure, klärt mit Tierkohle und gießt in das 8fache Volumen heißen Alkohol. Nach 12 Stunden dunstet man die Lösung ein. Die Glykoheptose wird abgesaugt und nacheinander mit 50proz., 80proz. und schließlich absolutem Alkohol gewaschen.

Der Geschmack der β -Glykoheptose (E. Fischer, A. 270, 87) wird nicht angegeben.



(E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 23, 2228), süß. d-Mannoheptonsäureanhydrid wird mit Natriumamalgam in bekannter Weise reduziert. Die Flüssigkeit wird mit Natronlauge bis zur bleibend alkalischen Reaktion zersetzt. Das Filtrat wird genau mit Schwefelsäure neutralisiert, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in 10fache Menge Eitelalkohol gegossen. Der Niederschlag wird mehrmals

aus der wässrigen Lösung mit Alkohol ausgefällt. Der Alkohol wird zum Sirup eingedampft und die auskristallisierte Mannoheptose durch ihr Phenylhydrazon gereinigt.

Der Geschmack von l- und dl-Mannoheptose (W. St. Smith, A. 272, 186) wird nicht angegeben.

α -Galaheptose,

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$
(E. Fischer, A. 233, 144), süß. Man gewinnt durch Anlagerung von Blausäure an Galaktose α -Galaheptonsäureamid, aus diesem durch Verseifung mit Barytwasser α -Galaheptonsäurelacton. Letzteres wird mit Natriumamalgam in üblicher Weise reduziert. Der Zucker wird als Phenylhydrazon isoliert und aus diesem durch Behandlung mit Benzaldehyd frei gemacht.

β -Galaheptose,

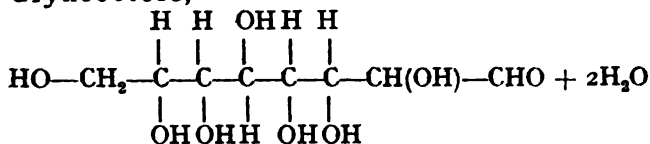
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$
(E. Fischer, A. 233, 154), süß β -Galaheptonsäurelacton, aus den Laugen der α -Verbindung isoliert, wird mit Natriumamalgam reduziert.

Rhamnoheptose,

$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$
(E. Fischer und O. Piloty, B. 23, 3107), süß. Rhamnoheptonsäurelacton, aus Rhamnoheptose mit Blausäure erhalten, wird mit Natriumamalgam reduziert.

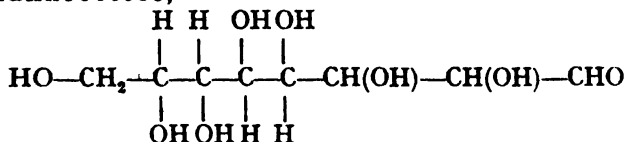
Perseulose, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ (G. Bertrand, C. r. 147, 201; conf. A. ch. [8] 3, 181), ausgeprägter Zuckergeschmack. Darstellung aus Perseit mittels eines sehr aktiven Sorbosebakteriums.

α -Glykooctose,



(E. Fischer, A. 270, 95), süß. α -Glykooctonsäurelacton, aus α -Glykoheptose mit Blausäure erhalten, wird mit Natriumamalgam reduziert.

d-Mannoctose,



(E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 23, 2234), rein süß. d-Mannoctonsäurelacton, aus d-Mannoheptose mit Blausäure erhalten, wird mit Natriumamalgam reduziert.

Von α -Glykononose (E. Fischer, A. 270, 104) und d-Mannononose (E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 23, 2237) wird kein Geschmack angegeben.

7. Höhere Zuckerarten.

Die höheren Zuckerarten schließen sich den besprochenen Verbindungen eng an. Sie enthalten mindestens 6 Hydroxylgruppen und sind als Autoglykoside aufzufassen. Denn sie entstehen durch Austritt von Wasser aus mindestens 2 Molekülen hydroxylreicher Substanzen. Mit Ausnahme des Dimannits leiten sie sich von Aldosen und Ketosen ab. Sie werden aus Naturprodukten gewonnen.

Der Geschmack ist süß. Alleinige Ausnahme bilden Caramelan und Gentiobiose, welche bitter schmecken. Viele hochmolekulare Kondensationsprodukte, wie Stärke, Cellulose, Glykogen usw. sind geschmacklos.

Alkoholyde siehe ferner S. 198, 209, 213, 399.

Dimannit, $C_{12}H_{26}O_{11}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **83**, 79), süß. Wurde aus der Flechte *Cetraria aculeata* (Schreber) Fr. isoliert.

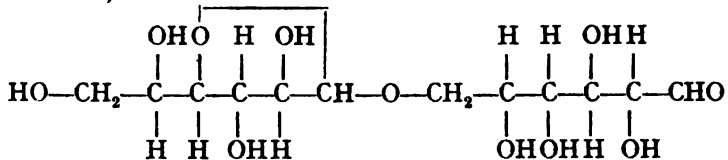
a) Disaccharide.

Arabiose, Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ (C. O'Sullivan, Soc. **57**, 59; Chem. N. **61**, 23), deutlich süß. Man kocht Arabinsäure 15 Minuten mit $\frac{1}{2}$ proz. Schwefelsäure, entfernt die Mineralsäure durch Baryt, dampft das Filtrat ein und fällt Arabinose durch Alkohol, aus dem Filtrat die Arabiose durch Äther aus. Spaltungsprodukt: l-Arabinose.

Vicianose, $C_{11}H_{20}O_{10}$ (G. Bertrand und G. Weisweiler, C. r. **150**, 180), schwach süß. 60 g Vicianin, gelöst in 3,5 l Wasser, werden 6 Tage lang bei 35—37° der Einwirkung von 25 g eines aus den Samen von *Vicia angustifolia* bereiteten Enzyms ausgesetzt. Man dampft darauf im Vakuum auf ca. 250 ccm ein, setzt 1 l 90proz. Alkohol hinzu, filtriert nach 1—2 Tagen und dunstet die Flüssigkeit wiederum im luftverdünnten Raume ab usw.

Diamylose, $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2H_2O$ (H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533), ausgesprochen süß. Durch Acetylierung von Dextrin α erhält man Diamylosehexaacetat, das mit alkoholischem Kali verseift wird.

Maltose,

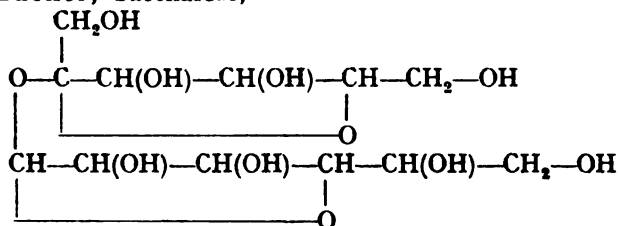


(F. Soxlet, J. pr. N. F. **21**, 276; A. Herzfeld, A. **220**, 209), etwas süßer als Milchzucker. 500 g Stärke werden mit 500 g Wasser von 30° angerührt. Dazu gibt man langsam 4 l kochendes Wasser. Bei 60° wird dann ein mit 500 g Wasser bei 30—40° hergestellter Auszug von 100 g Darrmaltz hinzugefügt und die Flüssigkeit 2 Stunden bei 60° gehalten. Man dampft das Filtrat auf $\frac{3}{4}$ l ein, gibt so viel 87proz. Alkohol hinzu, daß der Gesamtalkoholgehalt 60—70 % beträgt, gießt nach 24 Stunden

dampft ein, versetzt mit Alkohol und impft. Spaltungsprodukte d-Glykose und Galaktose.

Die Melibiose ist vielleicht mit Galaktosidoglykose, dargestellt aus β -Acetochlorgalaktose und Glykosenatrium, identisch (E. Fischer und E. Fr. Armstrong, B. 35, 3146).

Rohrzucker, Saccharose,



(Fr. Venable, Ch. News 56, 221; Beilstein, I, 1064; E. Fischer B. 26, 2405), stark süß, noch in 0,3proz. Lösung deutlich. Beeinflussung des Süßgrades durch Zusätze siehe S. 51. Darstellung aus Zuckerrüben und -rohr ist bekannt. Spaltungsprodukte: d-Glykose und d-Fructose.

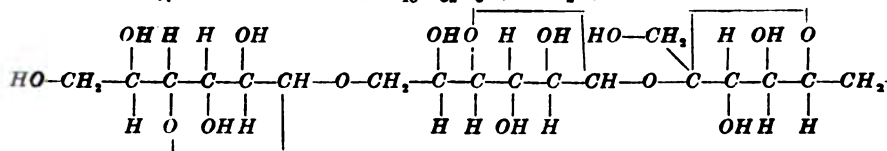
Lactobiotit, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (C. Neuberg und Fr. Marx, Biochem. Ztschr. 3, 539), schwach süß mit bitterem Nachgeschmack. Eine Lösung von 5 g Milchzucker in 200 g Wasser wird im Kohlensäurestrom mit einem großen Überschuß von Natriumamalgam behandelt. Man fällt die Lösung mit Oxalsäure, dampft das Filtrat bei niedriger Temperatur ein, extrahiert den Sirup mit Alkohol und fällt ihn durch Zusatz von Äther. Spaltungsprodukte: d-Galaktose und d-Sorbit.

b) Trisaccharide.

Triamylose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)₃ + 4 H₂O (H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2533), ausgesprochen süß. Durch Acetylierung von Dextrin β erhält man Triamylosenonoacetat, das mit alkoholischer Kali verseift wird.

Melezitose, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ + 2 H₂O (A. Alékhine, A. ch. [6] 18, 532), schwach süß. Turkestanmanna (Terendjabin) wird mit 4 Teilen lauem Wasser extrahiert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingedampft. Spaltungsprodukt: Glykose (Zwischenprodukt: Turanose).

Raffinose, Meletriose, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ + 5 H₂O,



(H. Ritthausen, J. pr. N. F. 29, 351), nicht süß. Aus Baumwollsamenehl. Spaltungsprodukte: d-Fructose, d-Galaktose und d-Glykose.

Rhamninoase, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ (Ch. und G. Tanret, C. r. 129, 725), schwach süß. Xanthorhamnino, das Glykosid aus Rhamnus infector

wird in 15 Teilen Wasser gelöst und bei 45—70° durch „Rhamninase“ invertiert. Man dampft ein, äthert den Sirup erschöpfend aus, um unverändertes Xanthorhamnin zu entfernen, entfärbt mit Tierkohle, dampft das Filtrat ein und behandelt es mit Alkohol. Letzteren dunstet man ab usw. Spaltungsprodukt: Rhamnose und Galaktose.

Manninotriose, Mannatrisaccharid, $C_{18}H_{30}O_{16}$ (Ch. Tanret, Bl. [3] 27, 947; C. r. 134, 1586), schwach süß. Wird aus Manna von *Fraxinus ornus* und *Fr. rotundifolia* direkt oder durch Emulsinspaltung aus Manneotetrose (siehe unten) erhalten. Spaltungsprodukte: Glykose und Galaktose.

Gentianose, $C_{18}H_{32}O_{16}$ (A. Meyer, H. 6, 135; E. Bourquetot und L. Nardin, C. r. 126, 280), schwach süß. Frische Wurzeln von *Gentiana lutea* werden 20—25 Minuten mit 95proz. Alkohol ausgekocht. Das Filtrat wird abdestilliert und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Man dampft zum Sirup ein und behandelt diesen mit verdünntem Alkohol. Spaltungsprodukte: d-Glykose und d-Fructose (Zwischenprodukt: Gentiobiose).

c) Tetrasaccharide.

Dextrin α , Tetraamylose, $(C_6H_{10}O_5)_4$ (H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2533), ausgesprochen süß. Durch Einwirkung des *Bacillus macerans* auf Stärke.

Stachyose, Manneotetrose, $C_{24}H_{42}O_{21} + 4 H_2O$ (A. v. Planta und E. Schulze, B. 23, 1692; C. Tanret, Bl. [3] 27, 947; C. r. 134, 1586) sehr schwach süß. I. Wurzelsaft von *Stachus tuberosus* wird erst mit Bleiessig und dann mit Quecksilbernitrat gefällt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entmetallisiert, mit Ammoniak neutralisiert, zum Sirup eingedampft und dieser mit Alkohol gefällt. Die Fällung wird dann mit Phosphorwolframsäure behandelt, das Filtrat mit Baryt und Kohlensäure in bekannter Weise von der Säure befreit, schließlich eingedampft und mit Alkohol gefällt. II. Manna von *Fraxinus ornus* und *Fraxinus rotundifolia* wird aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert, um Baryt zu beseitigen. Der Verdampfungsrückstand wird erst mit 95proz., dann mit 85proz. Alkohol erschöpft und darauf mit Barytwasser fraktioniert gefällt, um Manninotetrose von Manninotriose zu trennen. Spaltungsprodukte: d-Fructose, d-Glykose und d-Galaktose (Zwischenprodukt: Manninotriose).

Trehalum, $C_{24}H_{42}O_{21}$ (?) (C. Scheibler und V. Mittelmeier, B. 26, 1331), geschmacklos. Darstellung aus *Trehala*. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

d) Saccharide von unbekanntem Molekulargewicht.

Inulin, $C_{36}H_{62}O_{31}$ (H. Kiliiani, A. 205, 147) geschmacklos. Aus Dahlienknollen. Spaltungsprodukt: d-Fructose.

Pyroinulin, $C_6H_{10}O_5$ (?) (K. Prantl, J. 1870, 850, conf. M. Höning und St. Schubert, M. 8, 529, 544), sehr süß. Man erhitzt Inulin auf 165°.

Synanthrin, Lävulin, Synanthrose, $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (C. Reidemeister, Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchem. 1881, 61) fade, nicht süß. Aus Dahlienknollen. Spaltungsprodukte: d-Glykose und d-Fructose.

Glykosan, $C_6H_{10}O_5$ (A. Gélis, J. 1860, 510; C. r. 51, 331), nicht süß. Man erhitzt Traubenzucker. Spaltungsprodukt: Glykose.

Dextrin β , Hexaamylose, $(C_6H_{10}O_5)_6 + 9H_2O$ (H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2533; W. Biltz und W. Truthe, B. 46, 1377), ausgesprochen süß. Durch Einwirkung des Bacillus macerans auf Stärke.

Dextrine, $(C_6H_{12}O_6)_x - H_2O_{(x-1)}$ (Darst. A. Payen, A. 28, 273), süßlich. Stärke wird erhitzt oder mit Diastase oder Säuren behandelt. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Glykogen, $C_6H_{10}O_5$ (Ad. Landwehr, H. 8, 167), geschmacklos. Darstellung aus Pferdeleber. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Stärke, Amylum, $C_{24}H_{40}O_{20} (?)$, geschmacklos. Darstellung bekannt. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Lichenin, Moosstärke, $C_6H_{10}O_5$ (Darst. M. Hönig und St. Schubert, M. 8, 453), geschmacklos. Aus isländischem Moos (Cetraria islandica). Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Cellulose, $C_{72}H_{120}O_{60} (?)$, geschmacklos. Darstellung bekannt. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Cyclamose (G. Masson, Bl. des Scienc. Pharmac. 18, 477), süßlich. Aus Wurzeln von Cyclamen europaeum. Spaltungsprodukt: Glykose.

Caramelan, $C_{12}H_{18}O_9$ (F. Stolle, C. 1899, II, 1022; Ztschr. d. Vereins der Rübenzuckerind. 1899, 800), sehr bitter. Man erhitzt Rohrzucker auf 180—190°, löst das Produkt in heißem Wasser, vergärt mit Hefe und dampft das Filtrat im Vakuum ein.

8. Polyoxycarbonsäuren und ihre Anhydride (Lactone).

Die hydroxylreichen Carbonsäuren schließen sich chemisch und physiologisch ungezwungen den besprochenen Alkoholen an; chemisch, weil sie durch Umwandlung der Aldosen gebildet werden, physiologisch, weil ihr Geschmack im wesentlichen von den vorhandenen Hydroxylen abhängt. Die hydroxylreichen Aminosäuren werden S. 615, 618 im Zusammenhang mit den übrigen Aminosäuren beschrieben werden. Die übrigen Oxsäuren siehe S. 367.

Zur Darstellung der Polyoxycarbonsäuren dienen folgende allgemeinen Methoden, von denen die erste bei weitem die wichtigste ist.

1. Man lagert an Aldosen Blausäure an und verseift das entstandene Cyanhydrin (Verfahren von H. Kilians, B. 19, 770; E. Fischer, B. 27, 3193). Die Anlagerung erfolgt in ca. 20—25proz. wässriger Lösung bei 0—25°. Sie wird durch etwas Ammoniak sehr beschleunigt und erfordert je nach dem Material 1—14 Tage zur Vollendung. Zur Verseifung dient Barytwasser. Beispiel: α -Glykoheptonsäurelacton S. 238.

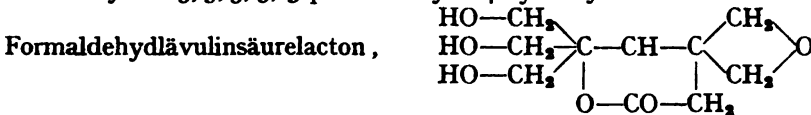
2. Man oxydiert Aldosen mit Brom (conf. E. Fischer, B. **23**, 2125) oder bei Gegenwart von Alkalilauge mit Quecksilberoxyd. Beispiel: d-Glykonsäurelacton s. unten.

3. Man reduziert das Lacton einer Dicarbonsäure mit Natriumamalgam. Beispiel: d-Gulonsäurelacton S. 237.

Andere Verfahren sind von untergeordneter Bedeutung, weil sie nur in vereinzelt Fällen angewandt werden.

Der Geschmack der Polyoxycarbonsäurelactone ist im allgemeinen, weil von den Hydroxylgruppen bedingt, süß. Nur in vereinzelt Fällen verursacht die Anhydridbildung einen bitteren Geschmack oder Beigeschmack. Die freien Säuren schmecken — eine Folge der Carboxylgruppe — sauer. Die später zu besprechenden Aminopolyoxycarbonsäuren schmecken süß, weil α -Aminosäuren an sich Süßstoffcharakter tragen, und weil der saure Charakter des Carboxyls durch den basischen der Aminogruppe paralytisch wird und somit der von den Hydroxylgruppen verursachte Süßgeschmack nicht mehr beeinträchtigt werden kann.

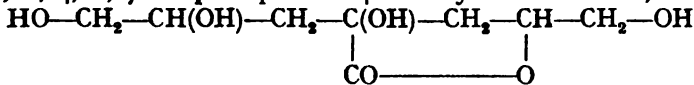
Anhydro- 5, 5, 5, 3, 3-pentamethylol-4-hydroxyvaleriansäurelacton,



(P. Rave und B. Tollens, A. **276**, 69), bitter. Man läßt eine Mischung von 50 g Lävulinsäure, 250 g 40proz. Formaldehydlösung, 5 l Wasser und 200 g Barythydrat 2—3 Wochen stehen. Dann fällt man den Baryt mit Schwefelsäure genau aus und dampft das Filtrat ein.

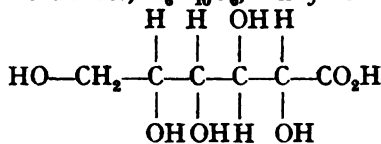
Der Bittergeschmack ist hier erklärlich, weil die doppelte Anhydridbildung die Hälfte der vorhandenen alkoholischen Hydroxyle beseitigt hat.

1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-methylsäurelacton,



(S. Fokin, J. r. **22**, 530; C. **1891**, I, 817), süß. Man oxydiert Diallyloxalsäure mit Permanganatlösung.

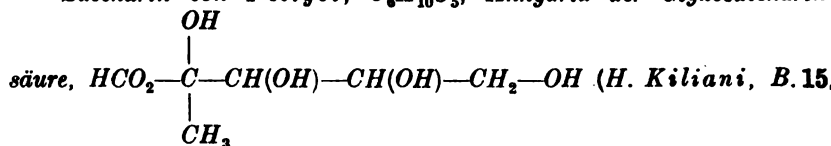
d-Glykonsäurelacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, Anhydrid von



(r. H. Kiliani und S. Kleemann, B. **17**, 1298; O. Ruff, B. **32**, 2274; E. Fischer, B. **23**, 2625; 2. A. Heffter, B. **22**, 1049), süß. 1. Man läßt Glykose mit 5 Teilen Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge Brom stehen, bis das meiste Brom verschwunden ist, kocht den Überschuß weg, entfernt Bromwasserstoffsäure durch Bleicarbonat und Silberoxyd, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein und reinigt

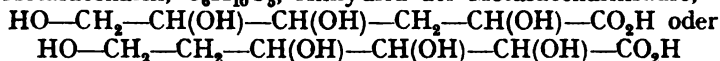
schließlich die Säure durch das Kalksalz. 2. Man kocht eine 10proz. Glykoselösung so lange mit gelbem Quecksilberoxyd, bis keine Reduktion mehr erfolgt. Das auskrystallisierte Quecksilbersalz wird mit H_2S zerlegt. Die Säure geht bei andauerndem Erhitzen auf 100° in das Anhydrid über.

Saccharin von Peligot, $C_6H_{10}O_5$, Anhydrid der Glykosaccharin-



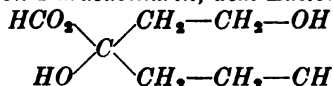
2953; *conf. A. Windaus, Ch. Z. 29, 564*), nicht süß. Durch Einwirkung von Kalkwasser auf Invertzucker. Die Säure geht beim Erwärmen in das Lacton über.

Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$, Anhydrid der Metasaccharinsäure,



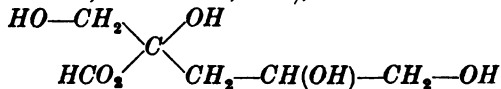
(H. Kiliani, B. 18, 642, derselbe und H. Naegell, B. 35, 3528, A. Windaus, Ch. Z. 29, 564), schwach bitter. Man läßt 1 Teil Galaktose, 10 Teile Wasser und 0,5 Teil frisch hergestelltes Kalkhydrat unter öfterem Schütteln 4 Wochen stehen. Der Niederschlag wird mit Kohlen- und Oxalsäure in freie Saccharinsäure und diese in das Baryumdoppelsalz übergeführt. Das Filtrat vom obigen Niederschlag wird über das Kalksalz gleichfalls in freie Säure und diese in das Barytsalz verwandelt. Das gesamte Salz wird mit Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat zum Sirup eingedampft und dieser mit dem doppelten Volumen Eitelalkohol verdünnt. Metasaccharin krystallisiert aus.

Der Geschmack von Parasaccharin, dem Lacton der Säure



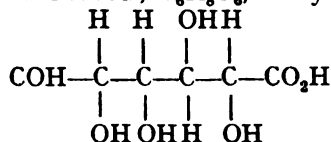
(H. Kiliani und H. Sanda, B. 28, 1653; H. Kiliani und P. Loeffler B. 37, 1200, 3612; A. Windaus, Ch. Z. 29, 564), und *Isosaccharin*

dem Lacton der Säure



(H. Kiliani, B. 18, 632, 2514; A. Windaus, Ch. Z. 29, 564), *wird nicht angegeben.*

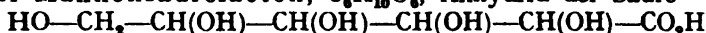
d-Glykuronsäurelacton, $C_6H_8O_6$, Anhydrid der Säure



(1. H. Thierfelder, H. 11, 389; A. Spiegel, B. 15, 1966; 2. E. Fische und O. Piloty, B. 24, 521), süß, etwas bitter (Th.); *angenehm* süß (Sp.) 1. Euxanthinsäure wird mit 100—200 Teilen Wasser 1 Stund

unter Luftabschluß im Autoklaven auf 120—125° erhitzt. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft. 2. Zuckersäurelacton wird mit Natriumamalgam in saurer Lösung reduziert.

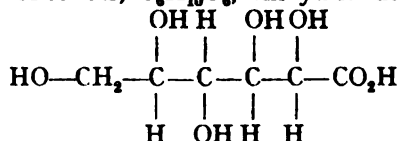
dl-Mannonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$, Anhydrid der Säure



(E. Fischer, B. **23**, 376), süß. Man mischt gleiche Teile d-Mannonsäurelacton, gewonnen durch Oxydation von Mannose mit Brom und l-Mannonsäurelacton (Arabinosecarbonsäurelacton).

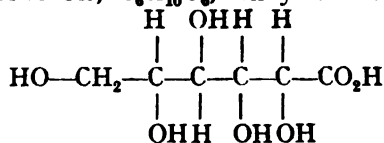
Der Geschmack der aktiven Verbindungen wird nicht angegeben (conf. E. Fischer und J. Hirschberger, B. **22**, 3218; E. Fischer, B. **23**, 394, 799; H. Kiliani, B. **19**, 3033; **20**, 339; **21**, 916).

d-Gulonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$, Anhydrid der Säure



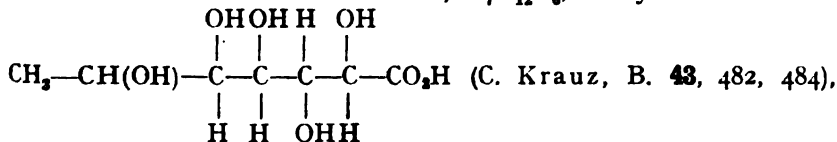
(E. Fischer und O. Piloty, B. **24**, 525; H. Thierfelder, H. **15**, 71), schwach süß. Man versetzt eine gut gekühlte Lösung von 20 g d-Zuckersäureanhydrid in 150 g Wasser 3 mal je mit 100 g 2½proz. Natriumamalgam und hält die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stets schwach sauer. Dann wird bei schwach alkalisch gehaltener Reaktion mit 400 g Amalgam weiter reduziert. Man neutralisiert, dampft zur Krystallisation ein, versetzt mit 10 g konz. Schwefelsäure und gießt in die achtfache Menge Eitelalkohol. Das Filtrat wird eingedampft und die Säure in das Barytsalz verwandelt, aus dem sie als Anhydrid in bekannter Weise isoliert wird.

l-Gulonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$, Anhydrid der Säure



(E. Fischer und R. Stahel, B. **24**, 528), schwach süß. Man versetzt eine Lösung von 100 g Xylose in 200 g Wasser mit der berechneten Menge Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak und läßt unter Kühlung 2 Tage stehen. Dann kocht man mit einer Lösung von 200 g Barythydrat in 1200 g Wasser und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure usw.

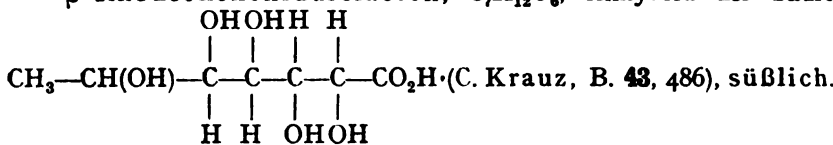
α-Rhodeohexonsäurelacton, $C_7H_{12}O_6$, Anhydrid der Säure



angenehm süß. Man läßt eine Lösung von 10 g Rhodeose in 50 g Wasser mit der äquivalenten Menge Blausäure und 3 Tropfen verdünntem

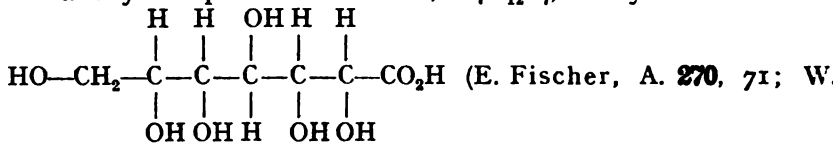
Ammoniak 5 Tage stehen. Es scheiden sich Rhodeohexonsäureamide ab, die α -Form in Prismen, die β -Form als Pulver. Sie werden durch Schlemmen getrennt und mit Barytwasser verseift. Die Baryumsalze werden mit überschüssiger Schwefelsäure zerlegt, letztere durch Bleicarbonat entfernt usw.

β -Rhodeohexonsäurelacton, $C_7H_{12}O_6$, Anhydrid der Säure



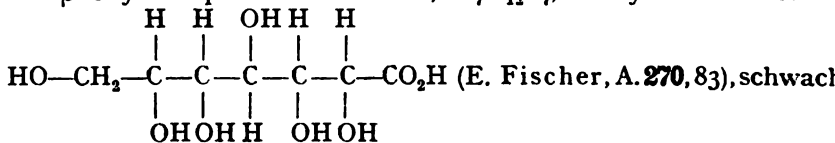
Darstellung siehe oben!

α -Glykoheptonsäurelacton, $C_7H_{12}O_7$, Anhydrid der Säure



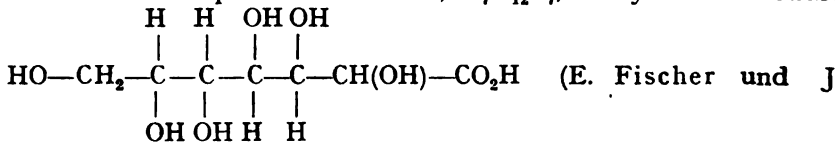
Sternberg, Arch. für Anatomie und Physiolog., Phys. Abt. 1905, 227) zuerst etwas süß, zu allerletzt etwas bitterlich. Man löst 5 kg Traubenzucker in 25 l 3 proz. Blausäure, versetzt mit 10 ccm Salmiakgeist und läßt 6 Tage bei 25° stehen. Dann erhitzt man schnell zum Sieden und kocht mit einer Lösung von 6,7 kg Baryt in 20 l Wasser mehrere Stunden — bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs —, säuert mit Schwefelsäure stark an, verjagt die Blausäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure scharf aus und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Das bald auskrystallisierende Lacton wird mit 80 proz. Alkohol gewaschen

β -Glykoheptonsäurelacton, $C_7H_{12}O_7$, Anhydrid der Säure



süß. 1 Teil der Mutterlauge des α -Lacton (siehe vorher!) wird mit 1 Teil Brucin und 15 Teilen heißem Wasser zum Sirup eingedampft. Das Brucinsalz wird nach dem Umkrystallisieren aus 90 proz. Alkohol durch Baryt zerlegt, das Barytsalz durch Schwefelsäure usw.

d-Mannoheptonsäurelacton, $C_7H_{12}O_7$, Anhydrid der Säure



Hirschberger, B. 22, 371; E. Fischer und Fr. Paßmore, B. 23, 2227) süß. Man läßt eine Lösung von 50 g d-Mannose in 250 g Wasser mit 18 ccm wasserfreier Blausäure und etwas Ammoniak 3 Tage stehen. Man kann auch eine durch Hydrolyse von Steinnußspähnen erhalten

Mannoselösung direkt benutzen. Zur Verseifung dient Barytwasser, zur Isolierung das reine Baryumsalz.

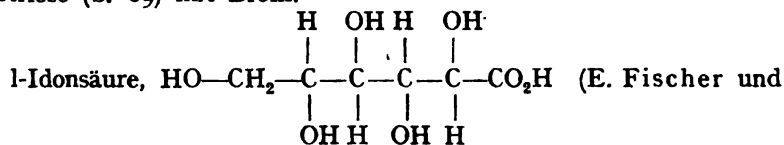
dl-Mannoheptonsäurelacton, $C_7H_{12}O_7$, Anhydrid der Säure $HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$ (W. St. Smith, A. **272**, 185), rein süß. Man verdampft wässrige Lösungen gleicher Teile d- und l-Mannoheptonsäurelacton, letzteres aus l-Mannose durch Anlagerung von Blausäure erhalten.

*Der Geschmack von l-Mannoheptonsäurelacton (W. St. Smith, A. **272**, 183) wird nicht angegeben. Er ist aber zweifellos süß.*

d-Mannoctonsäurelacton, $C_8H_{14}O_8$, Anhydrid der Säure $HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$ (E. Fischer und Fr. Passmore, B. **23**, 2233), süß. Man läßt 1 Teil Mannoheptose, gelöst in 5 Teilen Wasser, mit Blausäure (1 Mol) und etwas Ammoniak 6 Tage stehen, verseift mit Barytwasser und stellt aus der in üblicher Weise isolierten Säure das Phenylhydrazid her. Letzteres wird durch Kochen mit Barytwasser gespalten. Man äthert das Phenylhydrazin aus und zerlegt das Baryumsalz mit Schwefelsäure usw.

d-Mannonononsäurelacton, $C_9H_{16}O_9$, Anhydrid der Säure $HO-CH_2-[CH(OH)]_7-CO_2H$ (E. Fischer und Fr. Passmore, B. **23**, 2237), rein süß. Man lagert an Mannoctose in bekannter Weise Blausäure an usw.

Manninotriensäure, $C_{18}H_{32}O_{17}$ (C. Tanret, Bl. [3] **27**, 958; C. r. **134**, 1586), schwach süß und zugleich saurer. Man oxydiert Mannitriose (S. 89) mit Brom.



J. W. Fay, B. **28**, 1975), sauer. Man lagert an Xylose Blausäure nach bekanntem Verfahren an, entfernt l-Gulonsäure und isoliert aus deren Mutterlauge die Idonsäure mittels ihres Brucinsalzes.

Der Geschmack des reinen Lactons ist nicht bekannt.

d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, sauer, siehe S. 238.

Lactosecarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}-CO_2H$ (O. Reinbrecht, A. **272**, 197), sauer. Man läßt eine Mischung von 50 g Milchzucker, 150 g Wasser, 6 ccm wasserfreier Blausäure und einige Tropfen Ammoniak einen Tag stehen, verseift mit Baryt usw. Reinigung durch das Bleisalz.

Chinasäure, $(HO)_4C_6H_7-CO_2H$, (Darst. M. S. Baup, A. **6**, 7; O. Hesse, A. **110**, 334). Natriumsalz: nicht süß.

9. Stickstoffhaltige Polyhydroxylverbindungen.

Zu den stickstoffhaltigen Polyhydroxylverbindungen gehören:

- a) basische Zuckerarten, entstanden durch den Eintritt von NH_2 in das Molekül;

- b) Aminosäuren, entstanden durch Eintritt von NH_2 und CO_2 in das Molekül;
- c) Kondensationsprodukte von Aldosen mit einfachen Ammoniakderivaten wie Hydroxylamin, Acetamid usw.;
- d) Kondensationsprodukte der Zuckerarten mit aromatischen Basen, die entweder Schiffsche Basen oder Ringgebilde darstellen;
- c) einige Glykoside.

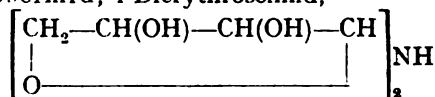
Die Verbindungen der ersten 3 Gruppen schmecken süß. Sie werden mit Ausnahme der Aminosäuren (siehe S. 615, 618) hier abgehandelt. Die beiden letztgenannten Gruppen zählen fast nur bitter schmeckende Substanzen. Sie werden S. 489, 499, 630 bzw. S. 243 besprochen.

Schon auf S. 170, wurde auseinandergesetzt, daß der Eintritt einer Aminogruppe in eine süßschmeckende Verbindung ihren Geschmackscharakter häufig nicht beeinflußt. So kommt es, **daß die Aminoderivate der Zuckerarten den süßen Geschmack der letzteren bewahren.** Die Basizität der Substanzen äußert sich durch eine ätzende Wirkung auf die Tastorgane. Durch die Verbindung mit einer Halogenwasserstoffsäure wird die Ätzwirkung aufgehoben und ein salziger Beigeschmack erzeugt, der bei organischen Verbindungen so selten vorkommt. Letzterer verdeckt im Aminomethylglykosid-bromhydrat (chlorhydrat) den Süßgeschmack, weil dieser — eine Folge der Glykosidbildung — überhaupt nur schwach ausgeprägt sein dürfte.

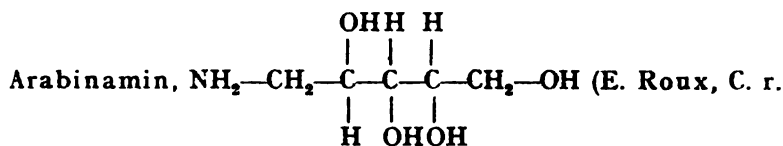
Auch in den Kondensationsprodukten der Zuckerarten mit einfachen Ammoniakderivaten (Hydroxylamin, Acetamid) ist der Süßstoffcharakter erhalten geblieben. Oxime sind an sich häufig süß. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß der Austausch eines Sauerstoffatoms durch die N-OH-gruppe den süßen Geschmack der Glykose wenig beeinflussen kann. Das Acetamid ist kein sehr ausgeprägter Geschmacksstoff, wie schon daraus hervorgeht, daß sein Geschmack verschieden angegeben wird (S. 657). Es vermag deshalb den süßen Geschmack der Zuckerarten nicht zu beseitigen, wohl aber abzuschwächen. Die Acetamidverbindungen der Zuckerarten schmecken also gleich dem Glykoseoxim noch süß, aber weniger stark als die Zucker selbst. Die Festlegung der Aldehydgruppe bewirkt die Abschwächung des Süßgeschmacks (siehe auch S. 219).

a) Basische Zuckerarten.

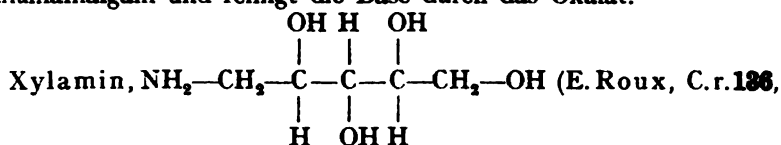
1-Erythroseimid, 1-Dierythroseimid,



(A. Wohl, B. **32**, 3669), süß. Man dampft 1-Erythrose mit Ammoniumcarbonatlösung ein.

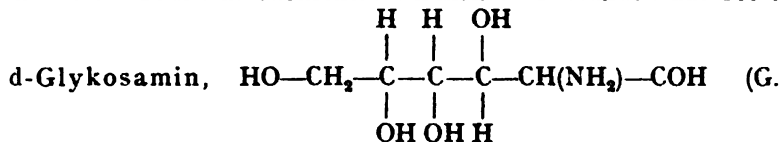


136, 1079), *ätzend*, schwach süß. Man reduziert Arabinoseoxim mit Natriumamalgam und reinigt die Base durch das Oxalat.

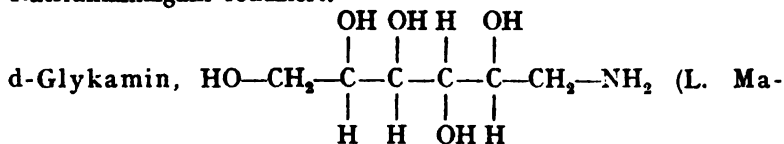


1081), *ätzend und* süß. Man reduziert Xyloseoxim mit Natriumamalgam.

Dulcitamin-chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, HCl (G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 168), sehr schwach süß. Man erhitzt 1 Teil Dulcitanchlorhydrin mit 10 Teilen alkoholischem Ammoniak 6 Stunden auf 100°.



Ledderhose, H. 2, 213; 4, 139; E. Fischer und H. Leuchs, B. 36, 24). Chlorhydrat schmeckt süßlich-salzig. I. Man behandelt Hummerscheren und -panzer in der Kälte mit konz. Salzsäure und kocht sie alsdann mit Salzsäure. II. d-Arabinosimin (C. A. Lobry de Bruyn und van Leent, R. 14, 145), dargestellt aus Arabinose und Ammoniak, wird durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure in d-Glykosaminsäure übergeführt, letztere durch alkoholische Salzsäure in das Lactonhydrat der Aminosäure verwandelt und dieses schließlich mit Natriumamalgam reduziert.

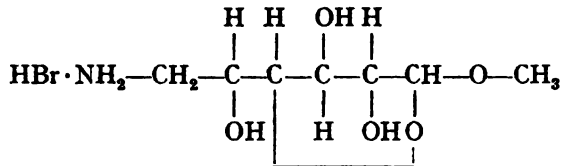


quenne und E. Roux, C. r. 132, 980), süß *und ätzend*. Glykoseoxim wird in 10 proz. wässriger Lösung mit 60 Teilen 3 proz. Natriumamalgam bei niedrigster Temperatur reduziert. Die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure neutral gehalten. Man verdampft fast zur Trockne, extrahiert Verunreinigungen mit siedendem Alkohol, gibt dann Kalkbrei in geringem Überschuß hinzu, isoliert die Base mit kochendem Alkohol und reinigt sie durch ihr Oxalat.

Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (H. Wolff, B. 27, 973), schwach süß. d-Glykose-aminoguanidin gibt bei der Acetylierung die Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Trägt man 20 g dieses Körpers in eine Lösung von 40 g Barythydrat in 100–150 g heißem Wasser ein, kocht eine Minute, verdünnt dann, beseitigt den Baryt durch

Kohlensäure und Schwefelsäure und dampft das Filtrat ein, so erhält man die neue Substanz, deren Konstitution unbekannt ist.

Aminomethylglykosid-bromhydrat (chlorhydrat),

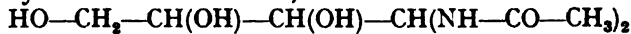


(E. Fischer und K. Zach, B. **44**, 134; **45**, 3763), schwach salzig, *wenig charakteristisch*. 10 g Triacetylmethylglykosid-bromhydrin werden mit 15 ccm flüssigem Ammoniak, das man erst gefrieren ließ, 7 Tage im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen. Dann läßt man das Ammoniak entweichen, saugt die letzten Reste bei 30—40° ab, löst den Sirup in Eitelalkohol und dampft die Flüssigkeit im Vakuum ein. Acetamid wird mit Essigäther extrahiert und das restierende Salz aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert.

b) Kondensationsprodukte der Zuckerarten mit einfachen Ammoniakderivaten.

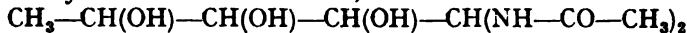
Die Darstellung der Acetamidverbindungen erfolgt nach einem von A. Wohl ausgearbeitetem Verfahren, das unter Arabinosediacetamid ausführlich beschrieben ist.

l-Erythrose-diacetamid,



(A. Wohl, B. **32**, 3666). „Die Substanz schmeckt, wie die früher beschriebenen Zuckeracetamidverbindungen, schwach süß“. l-Arabinoseoxim wird durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Tetraacetylcarbonsäurenitril übergeführt. Dieses wird in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd-ammoniaklösung versetzt.

Methyltetrose-diacetamid,



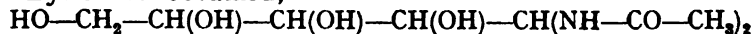
(E. Fischer, B. **29**, 1381), süß. Tetraacetylramnonsäurenitril wird mit ammoniakalischer Silberoxydlösung behandelt.

d-Arabinose-diacetamid,



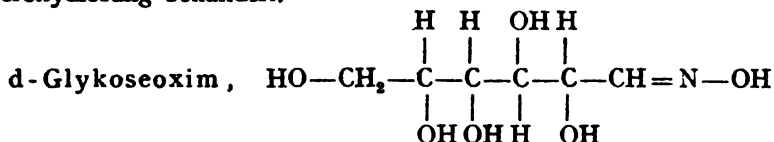
(A. Wohl, B. **26**, 730, 736), deutlich süß. Eine Lösung von 40 g Pentaacetyl-d-glykonsäurenitril, dargestellt aus d-Glykoseoxim durch Acetylierung, in 100 ccm Alkohol wird mit einer aus 20 g Höllenstein erhaltenen Lösung von Silberoxyd in 200 ccm Ammoniak (30 %) versetzt. Nach 2 Tagen wird das Ammoniak durch einen warmen Luftstrom verjagt, der Rückstand mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat eingedampft und mit Eitelalkohol gefällt.

Lyxosediacetamid,



(A. Wohl und E. List, B. **30**, 3101, 3104; cf. A. Wohl, B. **32**, 3669), schwach süß. Pentaacetylgalaktonsäurenitril, erhalten aus Galaktose-

oxim durch Acetylierung, wird in Alkohol mit ammoniakalischer Silberoxydlösung behandelt.



(A. Wohl, B. **26**, 730; C. Neuberg und J. Wohlgemuth, H. **35**, 33), schwach süß. Eine heiße Lösung von 77 g Hydroxylaminchlorhydrat in 25 g Wasser wird mit einer lauen Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm Eitelalkohol versetzt. Die Flüssigkeit muß hierbei heiß bleiben, ohne ins Sieden zu kommen. Man saugt ab, wäscht das Kochsalz mit 300 ccm Eitelalkohol aus und trägt in die vereinigten, fast zum Sieden erhitzten Filtrate 180 g reine Glykose ein.

10. Glykoside.

Literatur: E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 1904, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

J. J. L. van Rijn, Die Glykoside, 1900, Gebr. Bornträger, Berlin.

Unter Glykosiden verstehen wir Verbindungen der Zuckerarten mit den verschiedensten Körpern, Alkoholen, Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Mercaptanen usw. Sie müssen als äther- oder acetalähnliche Substanzen aufgefaßt werden und sind zum größten Teil durch Behandlung mit Enzymen, Säuren oder Alkalien in ihre Komponenten spaltbar. Ein Teil der Glykoside ist synthetisch erhalten worden.

Eine dem Zweck des Buches angepaßte Einteilung ergibt sich aus der Art der Zerfallsprodukte. Es lassen sich leicht die Verbindungen bestimmter Zuckerarten mit Alkoholen und Phenolen als große Gruppen heraussondern. Dann behandeln wir in aller Kürze die übrigen Derivate bekannter Zucker und zählen schließlich die weniger gut erforschten Körper auf. Die Kondensationsprodukte der Zucker mit Aldehyden und Ketonen siehe S. 397, 398, mit Mercaptanen und Thiophenolen S. 744, mit aromatischen Basen S. 489, 499, 630. Ester der Zuckerarten siehe S. 252, 421 ff., 442 ff.

Die Isolierung der Glykoside aus Naturprodukten ist ohne Interesse für uns.

Zur künstlichen Darstellung von Alkoholglykosiden benutzt man das Fischersche Verfahren (B. **28**, 1151). Man erhitzt den Zucker mit einem großen Überschuß Alkohol, der eine geringe Menge (0,25—1 %) Salzsäuregas enthält, auf 100° unter Druck. Beispiel: α -Methylglykosid (S. 246). Cf. auch W. A. Jacobs, Journ. of Biol. Chem. **12**, 427).

Ein größeres und wichtigeres Anwendungsgebiet hat das von A. Michael angegebene Darstellungsverfahren, das von E. Fischer und anderen wesentlich verbessert und ausgebaut worden ist. Man schüttelt Acetochlorglykose (Al. Colley, C. r. **70**, 401; A. ch. [4] **21**, 363)

in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Phenolen (A. Michael, Am. 1 305; 5, 171; 6, 336; C. r. 89, 355; B. 14, 2097), um direkt das betreffende Glykosid zu gewinnen. Beispiel: p-Kresolglykosid S. 251. Zweckmäßiger ist die Anwendung von Acetobromglykose (W. Königs und E. Knorr, Bayer. Akad. d. Wissensch. 30, 103; J. Moll van Charante, R. 21, 42).

Einen ganz wesentlichen Fortschritt in der Synthese der Glykoside bedeutet die Gewinnung ihrer Acetylderivate als Zwischenprodukte, die schwerlöslich sind, gut krystallisieren und leicht verseift werden können. Diesem Zweck dienen außer den genannten Glykosederivaten die Acetobromgalaktose (E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833; E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2534), Heptaacetylbromlactose (R. Ditmar, M. 23, 865; E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2530), Acetonitroglykose (W. Koenigs und E. Knorr, B. 34, 973) und ähnliche Substanzen. Man erhält z. B. Acetophenolglykosid (E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 34, 2885), wenn man Natriumphenolat mit Acetochlorglykose ohne Alkohol zusammenbringt, Tetraacetylglykovanillin (S. 254), wenn man Acetobromglykose und Vanillin mit Äther und n-Natronlauge schüttelt, Tetraacetylmenthol-d-glykosid (S. 249), wenn man auf Menthol Acetobromglykose und Silbercarbonat bei Anwesenheit von Äther einwirken läßt. Der letztgenannte, von W. Koenigs und E. Knorr (B. 34, 958) zuerst eingeschlagene Weg gestattet, in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten.

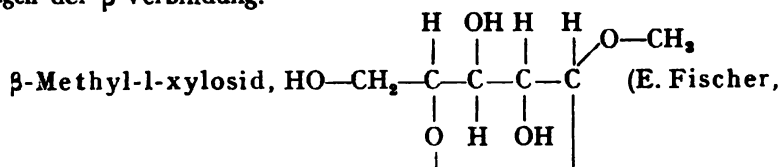
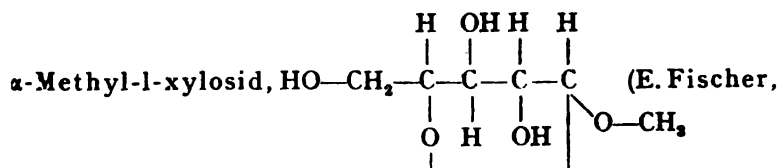
Der Geschmack der Glykoside hat die Aufmerksamkeit der Forscher schon frühzeitig auf sich gelenkt. Daraufhin deuten die Bezeichnungen Lykopodien-, Enzian-, Chinovabitter, Hyoscypikrin, Gentiopikrin, Pinipikrin, Pikrocrocine, Convallamarin, Linamarin, Peristypnin. Die Namen Glycyphyllin und das sehr charakteristische Dulcamarin entstammen der botanischen Bezeichnung der betreffenden Pflanzen, deren Geschmack vor der Isolierung der Glykoside beobachtet war. Wie man sieht, überwiegen die Bezeichnungen des Bitteren beträchtlich. **In der Tat sind die natürlich vorkommenden Glykoside zum allergrößten Teil von bitterem Geschmack.** Wir können sie deshalb sehr kurz behandeln. Außerdem kommen sie, da wir ihre Konstitution zumeist nicht kennen, für den Zweck eines Buches, dessen wichtigste Aufgabe es ist, die Abhängigkeit des Geschmacks von der Zusammensetzung der Materie aufzudecken, nicht in Betracht. Die Glykoside, deren Struktur klar ist, sind in den Untergruppen a und b (S. 245 und S. 251), welche Derivate von Alkoholen und Phenolen umfassen, aufgeführt. Diese Einteilung zeigt sofort: **Glykoside der Methyl- und Äthylalkohols schmecken süß.** Ausgenommen sind nur Methyl- und Äthylramnosid, Anhydromethylglykosid und Diäthylglykose; bitterer Nebengeschmack ist aber mehrfach vorhanden. Ferner schmecken Glykol- und Glyceringlykosid süß. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob das Glykosid durch Veränderung einer Hydroxyl- oder Aldehydgruppe des betreffenden Zuckers entstanden

ist; denn der Geschmack ist eine Folge der vielen Hydroxylgruppen, die ihre physiologische Wirkung unverändert entfalten können, da das Molekül nur eine relativ geringe Vergrößerung erfahren hat. **Glykoside höherer Alkohole** — **sumal aromatischer** — **schmecken bitter**. Nur Mentholmaltosid hat noch schwach süßen Beigeschmack. Glykoside, die sich von Aldehyden (z. B. Chloral) oder Ketonen (Aceton) ableiten (S. 397 ff.) oder von Mercaptanen und Thiophenolen (S. 744), schmecken intensiv bitter. **Glykoside der Phenole** (S. 251) **schmecken zum größten Teil bitter**. Zu den Ausnahmen gehören Glycyphyllin und Phloridzin, die sich von dem süß schmeckenden Phloretin, das seinerseits dem süßen Phloroglucin entstammt, ableiten. Stark süßen Nebengeschmack hat Quercitrin, süßen Euxanthinsäure, schwach süßen Vorgeschmack Aloin, alles Substanzen, in denen dem Zuckermolekül durch die hinzugekommene Komponente noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe zugeführt worden ist. Völlig unklar ist, weshalb Populin süß schmeckt. Es leitet sich von dem bitteren Salicin durch Veresterung ab, eine Operation, die fast ausnahmslos mit Verbitterung einhergeht. Schließlich findet sich noch süßer Geschmack bei folgenden Glykosiden vor: Glycyrrhizinsäure, Eupatorin, Atraktylin, Hederin, Helleborein, Jalapinsäure, Saponin, Rhinanthin, Vincetoxin, Convallamarin, Dulcamarin, Atraktylsäure, Glykosid aus *Kalmia latifolia* L., β -Glykosidoglykolsäureamid, Aminomethylglykosid (S. 242).

Die Verbindungen der Zuckerarten mit aromatischen Basen schmecken bitter (S. 489, 499, 630).

Alles in allem herrscht also unter den Glykosiden der Bittergeschmack vor.

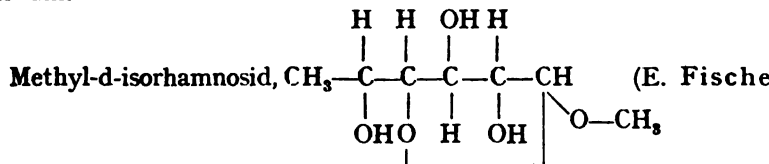
a) Glykoside der Alkohole.



B. 28, 1157; E. Fischer und K. Zach, B. 45, 3765), süß. Reine Xylose wird in 10 Teilen Methylalkohol, welcher 0,25% HCl-Gas enthält, in der Wärme gelöst. Man erhitzt 40 Stunden im Autoklaven auf 100°, entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, dampft das Filtrat ein und löst den Rückstand in der gleichen Menge Essigäther.

Methyl-1-arabinosid, $C_5H_9O_4-O-CH_3$ (E. Fischer, B. **26**, 2407; **28**, 1156), süß. Man kocht 1 Teil gepulverte Arabinoe mit 4 Teilen trockenem Methylalkohol, welcher 0,25% Salzsäure enthält, $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang, erhitzt dann 50 Stunden im Autoklaven auf 100° , konzentriert usw.

Methylrhamnosid, $C_6H_{11}O_4-O-CH_3$ (E. Fischer, B. **26**, 2410; **28**, 1158), bitter. Man erhitzt wasserfreie Rhamnose mit der fünffachen Menge Methylalkohol, welcher 0,25% Salzsäure enthält, 40 Stunden auf 100° , entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, dampft das Filtrat ein und krystallisiert den Rückstand aus der fünffachen Menge Essigäther um.



und K. Zach, B. **45**, 3765), bitter. Triacetyl-methylglykosid-bromhydrat wird mit Zinkstaub zu Triacetyl-methyl-d-isorhamnosid reduziert und dieses mit Barytwasser verseift.

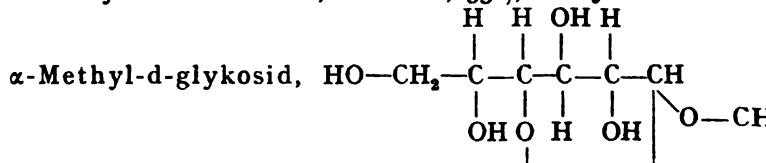
Trimethyl-methylrhamnosid, $C_6H_8O(O-CH_3)_4$ (Th. Purdie und Ch. R. Young, Soc. **89**, 1201), bitter-süß. Man bringt Methylrhamnosid mit Methyljodid (6 Mol.) und Silberoxyd (3 Mol.) in Reaktion.

α -Methylgalaktosid, $C_6H_{11}O_5-O-CH_3$ (E. Fischer und L. Beensch, B. **27**, 2480; E. Fischer, B. **28**, 1154), süß. Darstellung aus Galaktose mit methylalkoholischer Salzsäure.

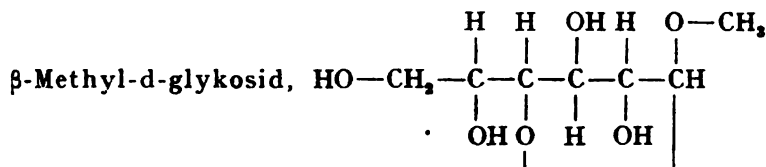
β -Äthyl-d-galaktosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_2H_5$ (Em. Bourquelot und H. Hérissey, C. r. **155**, 731; Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**, 385), ganz schwach süß. Eine alkoholische Lösung von Galaktose wird mit Emulsin behandelt.

β -Propylgalaktosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_3H_7$ (Em. Bourquelot, H. Hérissey und M. Bridel, C. r. **156**, 330), schwach bitter.

β -Benzylgalaktosid, $C_6H_{11}O_5-O-CH_2-C_6H_5$ (Em. Bourquelot, H. Hérissey und M. Bridel, C. r. **156**, 331), *unangenehm* bitter.



(E. Fischer, B. **26**, 2405; **28**, 1151), deutlich süß. 1 Teil wasserfreier Traubenzucker wird mit 4 Teilen trockenem Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält, $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gekocht. Die Lösung wird dann 50 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt und auf $\frac{1}{3}$ eingedampft. Nach Entfernung der ausgeschiedenen Krystalle des Glykosids kann man die Mutterlauge konzentrieren und nochmals mit $2\frac{1}{2}$ Teilen obigen methylalkoholischer Salzsäure 40 Stunden auf 100° erhitzen usw.



(E. Fischer, B. **28**, 1152; Em. Bourquelot und M. Bridel, Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**, 97ff., C. **1912**, II, 1458), süß (F.); süß, dann schwach bitter (B. u. B.). Man läßt die Mutterlauge der α -Verbindung für sich oder nach Zusatz von Äther krystallisieren. Durch fraktionierte Krystallisation aus absolutem und 80proz. Alkohol unter Berücksichtigung der Löslichkeit und Rotation trennt man die β - und α -Verbindung.

Anhydromethylglykosid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{-CH}_3$ (E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 458), stark bitter. Man erhitzt Triacetylmethylglykosid-bromhydrin mit Barythydrat in verdünntem Alkohol.

α - und β -Methyl-l-glykosid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{-O-CH}_3$ (E. Fischer, B. **28**, 1152), süß. Darstellung wie die der Methyl-d-glykoside.

Methylfructosid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{-O-CH}_3$ (E. Fischer, B. **27**, 3483; **28**, 1160), süß. Man erhitzt d-Fructose mit methylalkoholischer Salzsäure (1/2 % HCl) 480 Stunden auf 35° usw.

Die Verbindung war nicht rein.

α -Methyl- α -glykoheptosid, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{-O-CH}_3$ (E. Fischer, B. **28**, 1156), süß. 1 Teil α -Glykoheptose wird mit 2 Teilen Methylalkohol, der 0,8 % Salzsäuregas enthält, 1 1/2 Stunden gekocht. Dann erhitzt man 40 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, entfärbt mit Tierkohle, dampft ein und läßt den Sirup mit 1/2 Vol. Eitelalkohol einige Tage stehen.

Pinit, Matezit, Sennit, d-Inositmethyläther, $(\text{HO})_5\text{C}_6\text{H}_8\text{O-CH}_3$ (M. Berthelot, A. ch. [3] **46**, 76), fast so süß wie Rohrzucker. Darstellung aus dem Harz von Pinus Lambertiana, aus Sennesblättern usw.

Quebrachit, l-Inositmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{-O-CH}_3$ (Ch. Tanret, C. r. **100**, 909), sehr süß. Aus Quebrachorinde.

Bornesit, dl-Inositmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{-O-CH}_3$ (A. Girard, C. r. **78**, 426; **77**, 995; E. R. Flint und B. Tollens, A. **272**, 289), süß. Aus dem Kautschuk von Borneo; aus den Abwässern einer Kautschukfabrik.

Dambonit, dl-Inositdimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ (A. Girard, C. r. **67**, 820; **78**, 426; **77**, 995; C. O. Weber, B. **36**, 3110), sehr süß. Aus dem Kautschuk von Gabon oder der Kautschukmilch der Castillea elastica.

β -Methylmaltosid, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}(\text{CH}_3)$ (E. Fischer und E. Fr. Armstrong, B. **34**, 2896; W. Koenigs und E. Knorr, B. **34**, 4343), schwach süß. Durch Schütteln von 5 g Acetochlormaltose mit 50 ccm Methylalkohol und 3 g Silbercarbonat erhält man Heptaacetyl- β -methylmaltosid. 3 g desselben werden mit einer Lösung von 12 g krystallisiertem Barythydrat in 200 ccm Wasser 20 Stunden geschüttelt. Dann fällt man den Baryt durch Kohlensäure aus, dampft das Filtrat im Vakuum ein

und befreit es durch Behandlung mit heißem Eitelalkohol von Baryumacetat. Das Filtrat wird eingedampft und der Sirup durch Zusatz von Aceton zum Erstarren gebracht.

Äthyl-1-arabinosid, $C_5H_9O_4-O-C_2H_5$ (E. Fischer, B. **26**, 2408; cf. B. **28**, 1145), „schmeckt gerade so wie die Methylverbindung, süß“. Aus Arabinose und äthylalkoholischer Salzsäure.

Äthylrhamnosid, $C_6H_{11}O_4-O-C_2H_5$ (E. Fischer, B. **26**, 2409), sehr starker und anhaltend bitterer Geschmack. „Man könnte vermuten, daß der letztere von einer Verunreinigung herrühre. Da aber schon die Rhamnose selbst zwar süß, aber zugleich schwach bitter schmeckt, ferne das Rhamnosid keineswegs den Eindruck eines Gemisches macht, so glaube ich, daß der bittere Geschmack der Verbindung selbst eigentümlich ist. Man kondensiert Rhamnose mit äthylalkoholischer Salzsäure.

α -Äthyl-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_2H_5$ (E. Fischer, B. **26**, 2400; **28**, 1156; derselbe und L. Beensch, B. **27**, 2479), deutlich süß. Man verfährt sinngemäß wie bei der Darstellung des α -Methylglykosids, erhitzt aber 72 Stunden, dampft zum Syrup ein und kocht diesen mit der 25 fachen Menge Essigäther aus. Die eingedampfte Lösung scheidet mit Eitelalkohol das Glykosid ab. Es wird aus viel Aceton umkrystallisiert.

β -Äthylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_2H_5$ (Em. Bourquelot und M. Bridel, Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**, 97ff.; C. **1912**, II, 1458), anfangs schwach süß, dann bitter.

Diäthylglykose, $C_8H_{15}O_6(C_2H_5)_2$ (?) (M. Berthelot; cf. E. O. v. Lippmann, Zuckerarten, **1904**, S. 479), bitter. Man erhitzt Glykose mehrere Tage mit Bromäthyl und Ätzkali auf 100°.

Chinovit, Äthylchinovosid, $C_6H_{11}O_5-C_2H_5$ (C. Liebermann und F. Giesel, B. **16**, 935; **17**, 872; E. Fischer und C. Liebermann, B. **26**, 2415), anfangs süßlich, dann stark bitter. Chinovin (aus China rinden) wird mit alkoholischer Salzsäure behandelt.

Der Körper ist ein Kunstprodukt. Er entsteht aus primär abgespaltener Chinovose durch Kondensation mit Alkohol unter dem Einfluß der Salzsäure.

β -Propylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_3H_7$ (E. Bourquelot und M. Bridel, Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**, 97; C. **1912**, II, 1458), bitter.

β -Isopropylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_3H_7$ (Em. Bourquelot und M. Bridel, C. r. **155**, 855), bitter.

β -Butylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_4H_9$ (E. Bourquelot und M. Bridel, C. r. **155**, 437), bitter.

β -Isobutylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_4H_9$ (E. Bourquelot und M. Bridel, C. r. **155**, 438), sehr bitter.

β -Isoamylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_5H_7$ (Em. Bourquelot und M. Bridel, C. r. **155**, 856), *unangenehm* bitter.

β -Allylglykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_3H_5$ (E. Bourquelot und M. Bridel, C. r. **155**, 439), bitter.

β -Amylenhydrat-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_5H_{11}$ (E. Fischer und K. Raske, B. **42**, 1466), sehr stark bitter. 4 g Tetraacetyl- β -amylen

hydrat-d-glykosid, erhalten durch Einwirkung von Acetobromglykose auf Amylenhydrat bei Gegenwart von frisch gefälltem Silbercarbonat, werden mit einer Lösung von 16 g Barythydrat in 240 g Wasser 20 Stunden geschüttelt. Man fällt den Baryt mit Kohlensäure aus, dampft das Filtrat im Vakuum ein und kocht den Rückstand mit Alkohol aus.

β -Cetyl-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{16}H_{33}$ (E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 72), geschmacklos.

Terpineol-32^o-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 405), sehr bitter.

Terpineol-35^o-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + ? H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 407), sehr bitter.

d-Dihydrocarveol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + ? H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 409), sehr bitter.

Cis-Terpin-mono-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{19}O + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 411), sehr bitter.

Sabinol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{15} + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 50, 210), sehr bitter.

d-Camphenilol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_9H_{15} + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 50, 212), bitter

l-Fenchyl-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + ? H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 50, 214), bitter.

β -Geraniol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17}$ (E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 77), sehr bitter. Man schüttelt Acetobromglykose mit Geraniol und Silberoxyd bei Gegenwart von Äther und verseift das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit Barytwasser und etwas Alkohol.

d-Citronellol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{19}$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 400), sehr bitter.

Cyclohexanol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 49, 402), sehr bitter.

β -Cyclogeraniol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17}$ (E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 75), sehr bitter. Man schüttelt Acetobromglykose mit Cyclohexanol, Silberoxyd und Äther, verseift mit Barytwasser usw.

d-Borneol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17}$ (E. Fischer und K. Raske, B. 42, 1472), stark bitter. Man kuppelt Borneol mit Acetobromglykose usw. analog wie beim Menthol-d-glykosid (siehe unten) beschrieben.

l-Borneol-d-Glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. 50, 218), sehr bitter.

Isoborneol-d-Glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{17} + H_2O$ (J. Hämäläinen, Biochem. Ztschr. 50, 216), sehr bitter.

Menthol-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5-O-C_{10}H_{19}$ (E. Fischer und K. Raske, B. 42, 1469), sehr bitter. Man schüttelt 6 g Acetobromglykose, 20 g Menthol, 6 g Silbercarbonat und 50 ccm Eiteläther erst mit der Hand, dann auf der Maschine 2 Tage lang, entfernt das überschüssige Menthol mit Wasserdampf und gewinnt Tetra-acetylmenthol-d-glykosid. 4 g desselben werden mit 16 g Barythydrat, 240 g Wasser und 75 ccm Alkohol 5—6 Stunden auf 55—60^o erwärmt. Dann sättigt

man mit Kohlensäure, dampft das Filtrat im Vakuum ein und kocht den Rückstand mit Alkohol aus.

Mentholmaltosid, $C_{22}H_{40}O_{11} + 2 H_2O$ (E. Fischer und H. Fischer, B. **43**, 2525). „Sie schmeckt angenehm, an bitter und süß erinnernd, und nach kurzer Zeit hat man ein ähnlich kühlendes Gefühl wie beim Genuß von Pfeffermünz.“ Man schüttelt 9 g Acetobrommaltosid, 4,5 g Silbercarbonat, 25 g Menthol und 60 ccm Eiteläther einige Stunden lang mit Chloroform hinzu, saugt ab und verjagt das ungebundene Menthol durch einen Dampfstrom. 7,5 g des Heptaacetylmentholmaltosids werden mit 25 g Barythydrat, 500 g Wasser und 100 ccm Alkohol 1½ Stunden gekocht. Man fällt den Baryt aus und verdampft das Filtrat im Vakuum.

β-Glykolglykosid, $C_9H_{16}O_7$ (E. Fischer B. **26**, 2411; derselbe und H. Fischer, B. **43**, 2528), süß mit bitterem Nachgeschmack. Man kuppelt Glykol mit Acetobromglykose bei Gegenwart von Silbercarbonat und verseift die Tetraacetylverbindung in üblicher Weise mit Barythydrat.

Glyceringlykosid, $C_9H_{18}O_8$ (E. Fischer und L. Beensch, B. **27**, 2483), süß. Man behandelt ein Gemisch von 1 Teil Glykose und 2 Teilen Glycerin unter Kühlung mit Salzsäuregas.

β, d-Glykosidoglykolsäure, $C_6H_{11}O_5 - O - CH_2 - CO_2H$ (E. Fischer und B. Helferich, A. **383**, 81, 84), ziemlich stark sauer. Aus Acetobromglykose und Glykolsäureäther mit nachfolgender Verseifung.

β-Glykosido-glykolsäureamid, $C_6H_{11}O_5 - O - CH_2 - CO - NH_2$ (E. Fischer und B. Helferich, A. **383**, 85), süß mit bitterem Nachgeschmack. In eine Lösung von Tetraacetylglykosidoglykolsäureäther in Methylalkohol wird unter starker Abkühlung Ammoniakgas eingeleitet. Nach 24 Stunden dampft man im Vakuum ein.

Milchsäureglykosid, $C_6H_{11}O_5 - O - C_3H_5O_2$ (E. Fischer, B. **26**, 2411), schwach säuerlich. Man kondensiert Glykose mit Milchsäure durch Behandlung mit Salzsäuregas.

Glykosido-glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 - C_6H_{11}O_6$ (E. Fischer und L. Beensch, B. **27**, 2484), schwach säuerlich. Man kondensiert Glykose mit Glykonsäure durch anhaltende Behandlung mit Salzsäuregas.

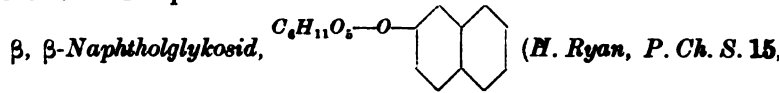
Der Geschmack des Natriumsalzes müßte festgestellt werden.

*Von Galaktosido- und Arabinosido-glykonsäure (E. Fischer und L. Beensch, B. **27**, 2485) wird kein Geschmack angegeben.*

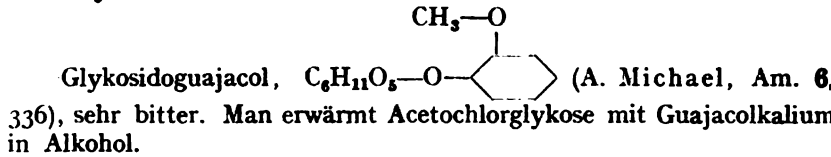
Benzyl-l-arabinosid, $C_5H_9O_5 - CH_2 - C_6H_5$ (E. Fischer und L. Beensch, B. **27**, 2482), schwach, aber anhaltend bitter. Man sättigt eine Mischung von 5 g Arabinose und 20 g Benzylalkohol unter starker Kühlung mit Salzsäuregas. Nach 2—3 Stunden verdünnt man mit dreifacher Menge kaltem Wasser, neutralisiert mit Baryumcarbonat äthert aus, dampft die Lösung ein und kocht das Glykosid mit Alkohol heraus.

β-Benzyl-d-glykosid, $C_6H_{11}O_5 - O - CH_2 - C_6H_5$ (E. Fischer B. **26**, 2410; E. Fischer und B. Helferich, A. **383**, 72), stark bitter

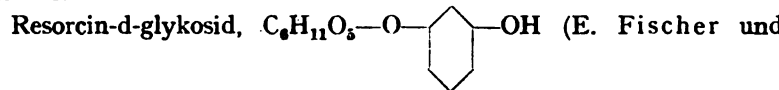
6 g Kalihydrat, gelöst in Eitelalkohol, 1 Tag in Eis und 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen.



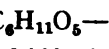
196), unangenehm. Aus Acetochlorglykose und β -Naphthol mit alkoholischer Kalilauge.



Arabinose-resorcin, $C_{11}H_{14}O_6$ (E. Fischer und W. L. Jennings B. 27, 1355), fade. Man kondensiert Arabinose mit Resorcin durch konz. Salzsäure.

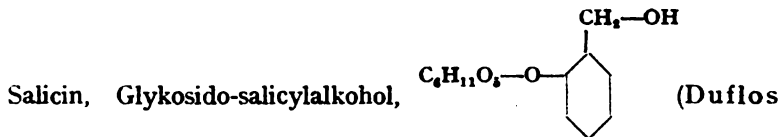
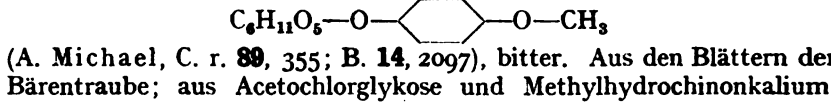


H. Strauß, B. 45, 2468), bitter. Durch Einwirkung von Resorcin auf Acetobromglykose usw.

Arbutin, Glykosido-hydrochinon, $C_6H_{11}O_5-O$  (A. Kawalier, A. 82, 241; 84, 357; H. Schiff, A. 206, 159), bitter. Darstellung aus den Blättern der Bärentraube, (Arbutus uva ursi).

Benzoylarbutin, ist geschmacklos, Diarbutin, $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?) (H. Schiff A. 154, 244) nicht bitter.

Methylarbutin, Glykosido-hydrochinonmethyläther,



A. 8, 200), sehr bitter. Aus Rinden von Weiden und Pappelarten; durch Reduktion von Helicin. Spaltungsprodukte: Glykose und Saligenin

Chlorsalicin, $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2 H_2O$ (R. Piria, A. 56, 52), bitter wie Salicin. Man leitet Chlor in eine Suspension von 1 Teil Salicin in 4 Teilen Wasser. Spaltungsprodukte: Glykose und Chlorsaligenin.

Dichlorsalicin, $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$ (R. Piria, A. 56, 55), schwach bitter. Durch längere Einwirkung von Chlor auf Salicin oder Chlorsalicin. Spaltungsprodukte: Glykose und Dichlorsaligenin.

Tetraacetylsalicin, $C_{13}H_{14}(O-COCH_3)_4O_3$ (H. Schiff, A. 154, 9) sehr schwach bitter. Aus Salicin mit Essigsäureanhydrid bei 90–100°

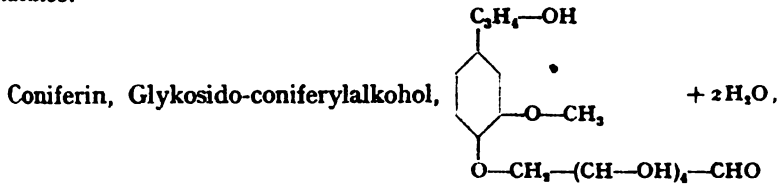
Tetraacetylchlorosalicin, $C_{13}H_{13}Cl(O-COCH_3)_4O_2$ (H. Schiff, A. 154, 7) geschmacklos.

Die Vereinigung des Glykosids mit Acetylresten würde zweifellos eine starke Verbitterung zur Folge haben, wenn nicht gleichzeitig die Löslichkeit gemindert bzw. aufgehoben wäre.

Populin, Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(O-C_7H_5O)_6 + 2 H_2O$ (H. Schiff, A. 154, 5; H. Braconnot, Berzelius' Jahresber. 11, 286), süßlich, krätzenähnlich. Aus den Blättern der Zitterpappel (*Populus tremula*); Salicin mit Benzoësäureanhydrid.

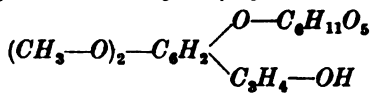
Dibenzoylsalicin, $C_{13}H_{16}(O-C_7H_5O)_2O_5$ (H. Schiff, A. 154, 7). Der bittere Geschmack, welcher bei dem Populin schon bedeutend abgemindert ist, ist ganz verschwunden“.

Tetrabenzoylsalicin, $C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_3$ (H. Schiff, A. 154, 8), geschmacklos.

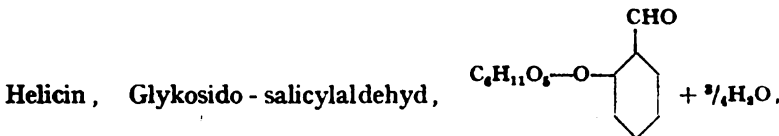


(R. Tiemann und W. Haarmann, B. 7, 609), schwach bitter. Darstellung aus dem Cambialsaft von Coniferen. Spaltungsprodukte: Glykose und Coniferylalkohol.

Syringin, Glykosido-methoxyconiferylalkohol,



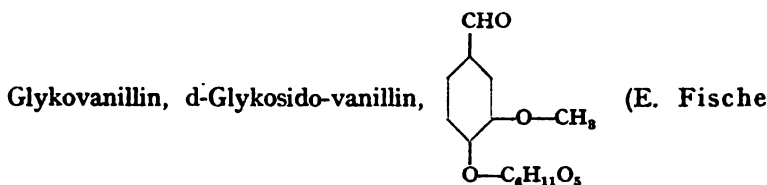
(R. Körner, G. 18, 209; Bernays, A. 40, 320), geschmacklos. Aus der Rinde von Flieder und Akazie. Spaltungsprodukte: Glykose und Syringenin



(R. Piria, A. 56, 64; H. Schiff, A. 154, 19; A. Michael, C. r. 89, 355; G. 14, 2097), schwach bitter, dem Salicin ähnlich. Man oxydiert Salicin mit Salpetersäure; man kondensiert Acetochlorglykose mit Salicylaldehydkalium. Spaltungsprodukte: Glykose und Salicylaldehyd.

5-Chlorhelicin, $C_{13}H_{15}ClO_7 + 1/2 H_2O$ (R. Piria, A. 56, 72; Th. van der Avere, Ar. 235, 565), bitter. Durch Chlorierung von Helicin.

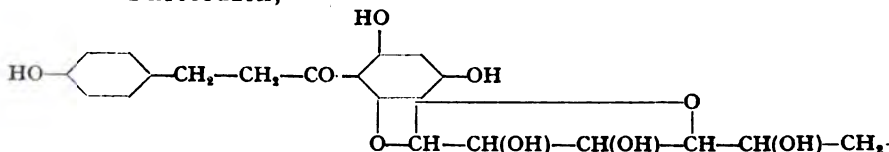
Helicinarnstoff $(NH_2-CO-NH)_2CH-C_6H_4-O-C_6H_{11}O_5$ (H. Schiff, G. 12, 465), bitter. Durch Vereinigung von Helicin mit Harnstoff in alkoholischer Lösung.



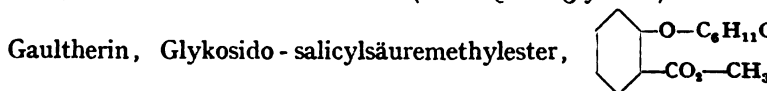
und K. Raske, B. **42**, 1473; F. Tiemann, B. **18**, 1596), bitter. Eine Lösung von 10 g Acetobromglykose in 75 ccm Äther wird mit einer Lösung von 7,4 g Vanillin (2 Mol.) in 48,7 ccm n-Natronlauge bei Zimmertemperatur 3 Tage lang geschüttelt. Durch sinngemäße Arbeit gewinnt man 6,9 g Tetraacetylglykovanillin. Zur Abspaltung der Acetylgruppen schüttelt man 5,4 g des Esters mit einer Lösung von 20 g kristallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser 20 Stunden lang. Spaltungsprodukte: Glykose und Vanillin.

Picein, $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$ (Ch. Tanret, Bl. [3] **11**, 944), bitter. Aus Tannennadeln (*Pinus picea*). Spaltungsprodukte: Glykose und p-Oxyacetophenon.

Glycyphyllin, $C_{21}H_{24}O_9 + 3 H_2O$ (E. H. Rennie, Soc. **49**, 857; Chem. N. **54**, 258; C. R. A. Wright und E. H. Rennie, Soc. **39**, 237), süß. Aus Blättern und Stengeln von *Smilax glycyphylla* (Australien). Der alkoholische Extrakt wird mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Spaltungsprodukte: Rhamnose und Phloretin $C_{15}H_{14}O_6$, Phloridzin,



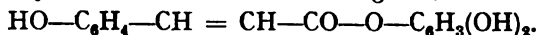
(J. S. Staß, A. **30**, 192; M. Cremer und R. W. Seuffert, B. **45**, 2566), „Der Geschmack ist undeutlich bitter, hintennach süßlich“ (St.). Aus der Wurzelrinde des Apfelbaumes. Spaltungsprodukte: Glykose und Phloretin; Phloretinsäure und Phlorin (Phloroglucinglykosid).



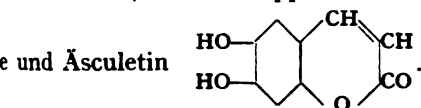
(A. Schneegans und J. E. Gerock, Ar. **232**, 437), sehr bitter. Aus der Rinde von *Betula lenta* L. Spaltungsprodukte: Glykose und Gaultheriaöl.

Hesperidin, $C_{50}H_{80}O_{27}$ (F. Tiemann und W. Will, B. **14**, 948), geschmacklos. Spaltungsprodukte: Glykose, Rhamnose und Hesperidin $HO-C_6H_3(O-CH_3)-CH=CH-CO-O-C_6H_3(OH)_2$.

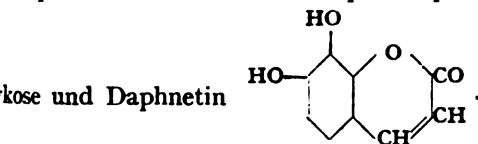
Naringin, $C_{21}H_{26}O_{11} + 4 H_2O$ (W. Will, B. **18**, 1322; **20**, 294), sehr bitter. Aus den Blüten von *Citrus decumana* (Java). Spaltungsprodukte: d-Glykose, Rhamnose und Naringenin,



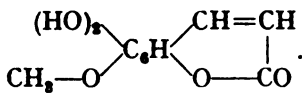
Äsculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (C. Zwenger, J. **1854**, 631; Fr. chleder und R. Schwarz, A. **87**, 186), etwas bitter. Aus Roß-tanienrinde (*Aesculus hippocastanum*). Spaltungsprodukte: Gly-



Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2 H_2O$ (C. Zwenger, A. **115**, 1; Fr. Roch-ler, J. **1863**, 592; C. Stünkel, B. **12**, 110), *adstringierend* bitter. s Daphne mezereum L. und Daphne alpina L. Spaltungsprodukte:

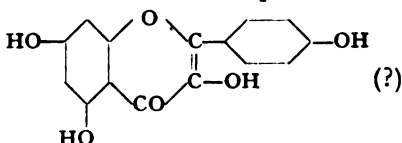


Fraxin, $C_{17}H_{18}NO_3 \cdot C_6H_{11}O_5 \cdot H_2O$ (Salm-Horstmar, J. **1857**, 1), etwas bitter. Aus Eschenrinde (*Fraxinus excelsior*). Spaltungs-produkte: Glykose und Fraxetin,

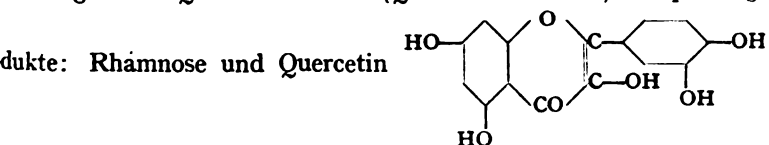


Morphinglykosid, $C_{17}H_{18}NO_3 \cdot C_6H_{11}O_5 \cdot H_2O$ (C. Mannich, A. **394**, 1), bitter. Aus Morphin und Acetobromglykose. Spaltungsprodukte: Morphin und Glykose.

Robinin, $C_{33}H_{42}O_{20}$ oder $C_{33}H_{44}O_{20} + 8 H_2O$ (C. Zwenger und Dronke, A. *Spl.* **1**, 257; A. G. Perkin, Soc. **81**, 473), *scharf und stringierend*. Aus den Blüten von *Robinia pseudacacia*. Spaltungs-produkte: Glykose, Rhamnose und Kämpherol,



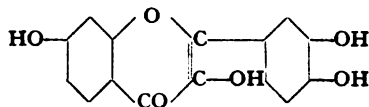
Quercitrin, $C_{21}H_{22}O_{12} + 2 H_2O$ (F. PreiBer, A. **52**, 377; C. ebermann und S. Hamburger, B. **12**, 1179; J. Herzig, M. **6**, 1), „besitzt zuckersüßen Geschmack mit bitterem Nachgeschmack“. Herstellung aus Quercitronrinde (*Quercus tinctoria*). Spaltungs-



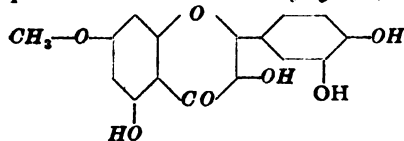
Rutin, $C_{27}H_{32}O_{16} + 2 H_2O$ (C. Zwenger und F. Dronke, A. 123, 145 ff.; W. Stein, J. pr. 85, 351; E. Schmidt, Apoth. Ztg. 16, 357; C. 1901, II, 121), in Alkohol bitter; *schwach adstringierend und spät salzig* (!) (Z. und D.). Aus der Gartenraute (*Ruta graveolens*). Spaltungsprodukte: Glykose, Rhamnose und Quercetin.

Globulariacitrin, $C_{27}H_{30}O_{16}$ (R. Tiemann, Ar. 241, 289), in Alkohol etwas bitter. Aus *Globularia Alypum*. Spaltungsprodukte: Glykose, Rhamnose, Quercetin.

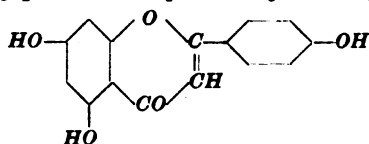
Fustin, $C_{58}H_{46}O_{23}$ oder $C_{36}H_{26}O_{14}$ (F. Preißer, A. 52, 385; J. Schmid, B. 19, 1735), leicht bitter. Aus Fisetholz (*Rhus cotinus* L.). Spaltungsprodukte: eine Zuckerart und Fisetin



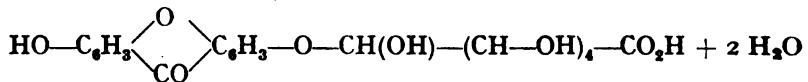
α -Xanthorhamnin, $C_{28}H_{36}O_{17}$ (L. A. Buchner, A. 87, 219; C. Liebermann und O. Hörmann, A. 196, 307), geschmacklos. Aus Gelbbeeren (*Rhamnus infectoria* L. und *Rhamnus tinctoria*). Spaltungsprodukte: Rhamninase (Glykose, Rhamnose, d-Galaktose) und Rhamnetin



Apin, Apiose-glykose-apigenin, $C_{26}H_{28}O_{14}$ (A. v. Planta und W. Wallace, A. 74, 263; E. Vongerichten, A. 318, 124, 32, 74; B. 33, 2904), geschmacklos. Aus Petersilienkraut (*Apium petroselinum*). Spaltungsprodukte: Apiose, Glykose, Apigenin,



Euxanthinsäure,

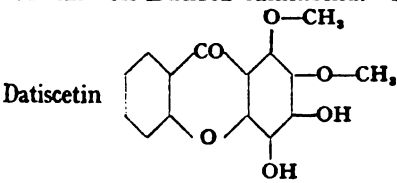


(O. L. Erdmann, J. pr. 33, 190; A. Baeyer, A. 155, 257; C. Graebe, A. 254, 267), erst süßlich, dann bitter. Darstellung aus Piuri (Purée

Spaltungsprodukte: Glykuronsäure und Euxanthon

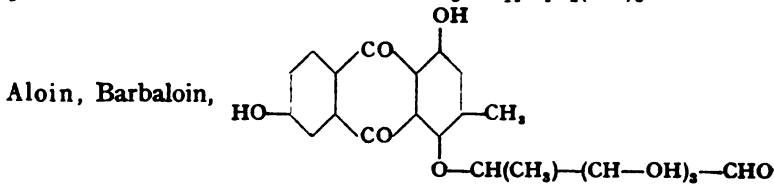
Daticin, $C_{21}H_{24}O_{11} + 2 H_2O$ (J. Stenhouse, A. 98, 167; F. Schunck und L. Marchlewski, A. 277, 266), sehr bitter. Aus

Wurzeln von *Datisca cannabina*. Spaltungsprodukte: Rhamnose und



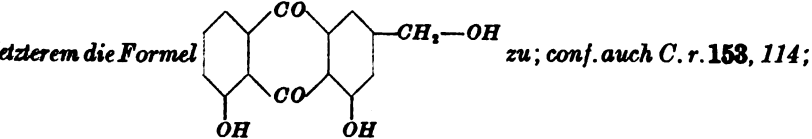
Ruberythrinsäure, $\text{HO}-\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{OH})_7$, (E. Schunck, A. **66**, 176; Fr. Rochleder, A. **80**, 324), schwach bitter. Aus der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*). Spaltungsprodukte: d-Glykose und Alizarin.

Frangulin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (A. Casselmann, A. **104**, 77; C. Liebermann und M. Waldstein, B. **9**, 1775; E. Léger, C. r. **134**, 1586), geschmacklos. Aus Faulbaumrinde (*Rhamnus frangula*). Spaltungsprodukte: Rhamnose und Emodin $\text{CH}_3-\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_3$.



J. Stenhouse, A. **77**, 209; E. Léger, C. r. **125**, 186; A. Tschirch und G. Pedersen, Ar. **236**, 207). „Sein Geschmack ist anfangs süßlich, wird aber bald intensiv bitter“. Darstellung aus Barbadosaloë. Spaltungsprodukte: Methylaldopentose (d-Arabinose?) und Methylsooxychrysin (2-Methyl-1,3,7-trioxyanthrachinon).

Nach E. Léger (Journ. Pharm. et de Chim. [7] **4**, 241) kommt



erner R. Robinson und J. L. Simonsen, Soc. **95**, 1085.

Diacetyltriiformylaloin, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CHO})_3$, fast geschmacklos, siehe S. 419.

Dibenzoylbarbaloin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_7(\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, nicht bitter, siehe S. 442.

Baptisin, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3(\text{OH})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ (K. Gortler, Ar. **25**, 303), geschmacklos. Aus der Wurzel von *Baptisia tinctoria*. Spaltungsprodukte: Rhamnose und Baptigenin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3(\text{OH})_3$.

c) Sonstige Glykoside bekannter Zuckerarten.

Die Spaltungsprodukte sind wenig untersucht. Es mögen wohl solche phenolartiger Struktur unter ihnen sein.

Absinthiin, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (O. Senger, Ar. **230**, 94; P. Bourcet, Bl. **3**] **19**, 537), bitter. Aus Wermuthkraut (*Artemisia absinthium*). Spaltungsprodukte: d-Glykose, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_6$ und ein flüchtiger Körper.

Adonin, $C_{24}H_{40}O_9$ (Y. Tahara, B. **24**, 2579), sehr bitter. Aus Wurzeln von *Adonis amurensis* Reg. et Radd. Spaltungsprodukte: Glykose (?) und amorphe Substanz.

Agonidin siehe Plumierid.

Argyrescin, $C_{27}H_{42}O_{18}$ (Fr. Rochleder, J. **1862**, 489; **1867**, 751; S. A. de Vevey, Bull. d. Sciences Pharmacolog. **15**, 696; C. **1909**, I, 680), bitter. Aus den Cotyledonen der nicht ganz reifen Samen von *Aesculus hippocastanum*. Spaltungsprodukte: Glykose und Argyrin (*Argyrenetin*, *Argyräscetin*, $C_{21}H_{30}-_{31}O_{12}$?).

Asebotin, $C_{24}H_{22}O_{12}$ (J. F. Eijkman, R. **2**, 99), bitter. Aus den Blättern von *Andromeda japonica* Thunb. Spaltungsprodukte: Glykose und Asebogenin, $C_{18}H_{18}O_7$.

Aucubin (Em. Bourquelot und H. Hérissey, C. r. **134**, 1441), etwas bitter. Aus dem Samen von *Aucuba japonica* L. Spaltungsprodukte: d-Glykose und nicht näher definierte Körper.

Boldoglykosid, **Boldin**, $C_{30}H_{52}O_8$ (P. Chapoteaut, C. r. **98**, 1052; Bl. [2] **42**, 291), aromatisch. Aus den Blättern von *Peumus boldus* Mol. (*Boldea fragrans* Juss.). Spaltungsprodukte: Glykose und $C_{19}H_{28}O_3$.

Bryonin, $C_{24}H_{20}O_9$ (Masson, Bl. [3] **9**, 1054), sehr bitter. Aus den Wurzeln von *Bryonia alba* und *dioica*. Spaltungsprodukte: Glykose, *Bryogenin* $C_{14}H_{20}O_3$ und andere Substanzen.

Cephalantin, $C_{22}H_{24}O_6$ (E. Claasen, Pharm. Ztg. **34**, 384; C. Mohrberg, Arb. d. Pharm. Inst. d. Univ. Dorpat **8**, 23), äußerst bitter. Lösung 1 : 15000 deutlich bitter. Spaltungsprodukte: Glykose, (Galaktose?) und *Cephalantein* $C_{16}H_{28}O_3$.

Cerberin, $C_{27}H_{40}O_8$ (P. C. Plugge, R. **12**, 26), bitter. Aus den Samenkerneln von *Cerbera Odollam* Gaertn. Spaltungsprodukte: Glykose und *Cerberetin*, $C_{19}H_{26}O_4$.

Cichoriumglykosid, $C_{32}H_{24}O_{19} + \frac{1}{2} H_2O$ (R. Nietzki, J. **1876**, 851), bitter. Aus den Blüten von *Cichorium Intybus* L. Spaltungsprodukte: Glykose und *Cichorigenin* $C_{20}H_{14}O_9$.

Colocynthin, $C_{26}H_{24}O_{23}$ (G. F. Walz, J. **1858**, 531; **1861**, 757), sehr bitter. Aus den Koloquinten, den Früchten von *Citrullus Colocynthis* Schrad. Spaltungsprodukte: Glykose und *Colocynthein* $C_{11}H_{24}O_{12}$.

Condurangin, $C_{40}H_{60}O_{16}$ (G. Carrara, G. **21**, I, 210, **22**, I, 239; K. Kubler, Ar. **246**, 620), rein bitter. Aus der Condurangorinde (*Gonobulus Condurango*). Spaltungsprodukte: Glykose und $C_{34}H_{50}O_{11}$.

Erytaurin (H. Hérissey und L. Bourdier, Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**, 252; C. **1903**, II, 1361), stark bitter. Aus *Erythraea centaureum* Pers. Spaltungsprodukt: d-Glykose.

Eupatorin, $C_{45}H_{72}O_{21}$ (P. Rasenack, Arb. aus dem Kais. Gesundheitsamt **28**, 420; C. **1908**, II, 78; K. Dieterich, P. C. H. **50**, 435), ca. 15mal süßer als Zucker. Die Pflanzenteile von *Eupatorium rebaudianum* Bertoni (Paraguay) werden extrahiert und der Rückstand mit Methylalkohol behandelt. Die methylalkoholische Lösung

des Rohsüßstoffs wird mit Eitelalkohol versetzt, um Rebaudin (S. 765) auszufällen. Spaltungsprodukte: Glykose und $C_{30}H_{40}O_5$.

Helleborein, $C_{37}H_{54}O_{18}$ (K. Thaeter, Ar. **235**, 414; A. Husemann und W. Marmé, A. **135**, 55), süßlich. Aus der schwarzen Nieswurz (Helleborus niger L.). Spaltungsprodukte: Glykose, Helleboretin $C_{19}H_{30}O_5$ usw.

Helleborin, $C_{36}H_{42}O_8$ (A. Husemann und W. Marmé, A. **135**, 55; K. Thaeter, Ar. **235**, 414), in Alkohol scharf und brennend. Aus der Wurzel von Helleborus niger L. und Helleborus viridis. Spaltungsprodukte: Glykose und Helleboresin, $C_{30}H_{38}O_4$ (?).

Hyoscypikrin, $C_{25}H_{70}O_{32}N_2$ (H. Höhn, Ar. **191**, 215), bitter. Aus dem Kraut von Hyoscyamus niger L. Spaltungsprodukte: Glykose und Hyoscyretin.

Indican, $C_{26}H_{31}O_{17}N$ (E. Schunck, J. **1855**, 659; **1858**, 465; Chem. N. **82**, 176; J. J. Hazewinkel, Ch. Z. **24**, 409), widerlich, schwach bitter. Aus Waid (Isatis tinctoria L., Indigofera tinctoria usw.) Spaltungsprodukte: Glykose und Indoxyl.

Jalapin, $C_{69}H_{90}O_{23}$ (N. Kromer, Ar. **239**, 384; W. Mayer, A. **95**, 129), geschmacklos.

Jalapinsäure, $C_{34}H_{46}O_{20}$ (W. Mayer, J. **1855**, 693; A. **95**, 129; N. Kromer, Ar. **239**, 384), kratzend und dann süßlich. Jalapin aus dem Harz der Knollen von Convolvulus Scammonia L. und Jalapa Orizabensis, wird mit Alkalien behandelt. Spaltungsprodukte: Gly-

kose(?) und Jalapinol (Jalapinolsäure) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Menyanthin, $C_{30}H_{46}O_{14}$ (A. Kromayer, J. **1861**, 749; K. Lendrich, Ar. **230**, 42), intensiv bitter. Aus dem Bitterklee (Menyanthes trifoliata). Spaltungsprodukte: Glykose(?) und Menyanthol $C_7H_{11}O_2$ (?).

Murrayin, $C_{18}H_{22}O_{10}$ (Ch. Blas, Bl. B. [2] **28**, 303; J. de Vrij und Ch. Blas, Ztschr. f. Chem. **1869**, 310), schwach bitter. Aus Murraya exotica L. Spaltungsprodukte: Glykose und Murryaetin $C_{12}H_{12}O_6$.

Myronsaures Kalium, Sinigrin, $C_9H_9-N = \begin{matrix} \text{O}-\text{SO}_2\text{K} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$

H. Will und W. Körner, A. **119**, 376; **125**, 257, 262; J. Gadamer, Ar. **235**, 44, 547), bitter, kühlend. Aus den Samen des schwarzen Senfs. Spaltungsprodukte: Glykose, Allylsenfö, Kaliumbisulfat.

Periplocin, $C_{30}H_{48}O_{12}$ (E. Lehmann, Ar. **235**, 163), äußerst bitter. Aus der Rinde von Periploca graeca. Spaltungsprodukte: Glykose (?) und Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$.

Phillyrin, $C_{26}H_{32}O_{11}$ (C. Bertagnini, A. **92**, 109; derselbe und S. de Luca, A. **118**, 124), geschmacklos; kaum merklich bitter. Aus der Rinde von Phillyrea latifolia L. Spaltungsprodukte: Glykose und Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$.

Pikrocrocin, $C_{36}H_{46}O_{17}$ (R. Kayser, B. **17**, 2233), bitter, *lan-anhaftend*. Aus den getrockneten Blüten des Safrans (*Crocus sativus* L. Spaltungsprodukte: Glykose und „Safranöl“ $C_{10}H_{16}$.

Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$ (A. Kawalier, J. pr. **60**, 321; **64**, 16 intensiv bitter. Aus Nadeln und Rinde von *Pinus sylvestris* L. aus *Thuja occidentalis* L. Spaltungsprodukte: Glykose und Ericin $C_{10}H_{16}O$.

Plumierid, Agoniadin, $C_{21}H_{26}O_{12}$ (?) (A. P. N. Franchimont R. **18**, 334; **19**, 353, 357), sehr bitter. Aus der Rinde von *Plumieria acutifolia* Poir.; aus Agoniarinde (*Pl. lancifolia*). Spaltungsprodukte: Glykose.

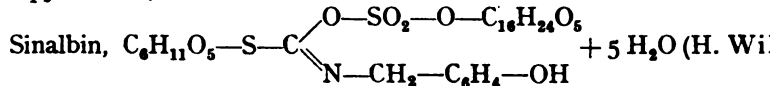
Prophetin, $C_{23}H_{36}O_7$ (G. F. Walz, J. **1859**, 566), intensiv bitter. Aus *Ecballium officinalis*; aus den Früchten von *Cucumis Prophetarum*. Spaltungsprodukte: Glykose (?) und Propheretin $C_{20}H_{30}O_4$.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$ (P. A. Bolley, A. **90**, 211; C. Schiaparelli G. **13**, 423), schwach süßlich, *dann schwach kratzend* und bitterlich. Aus *Quillajarinde* (*Quillaja saponaria*); aus *Saponariawurzel*. Spaltungsprodukte: Glykose und Saponetin (*Sapogenin*).

Saponin aus Samen von *Aesculus hippocastanum* (E. Winterstein und H. Blau, H. **75**, 411, 413), süß, *dann herb adstringierend*. Spaltungsprodukte: Arabinose, d-Glykose, d-Fructose.

Sapotin, $C_{29}H_{52}O_{20}$ (G. Michaud, Am. **13**, 572), *brennend* bitter. Aus den Kernen von *Achras sapota* L. Spaltungsprodukte: Glykose und Sapotiretin (*Saporetin*) $C_{17}H_{32}O_{10}$.

Scillain, $(C_6H_{10}O_3)_x$ (E. v. Jarmersted, J. **1879**, 914; Fr. Kurtz Amer. Journ. of Pharm. **1894**, 245), bitter. Aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima* L., *Urginea scilla* Steinh.). Spaltungsprodukte: Glykose, Isopropylalkohol, Buttersäure.



und A. Laubenheimer, A. **199**, 163; J. Gadamer, Ar. **23**, 83, 570), stark bitter. Aus den Samen des weißen Senfs (*Sinapis alba*). Spaltungsprodukte: Glykose, Sinalbinsenöl C_8H_8ONS und Sinalbinsulfat $C_{16}H_{23}O_5N \cdot H_2SO_4$.

Sinigrin siehe myronsaures Kali S. 259.

Tannin (*Digallussäure*), *Pentadigalloylglykose*, $C_{76}H_{52}O_{46}$ (?) (F. Pottevin, C. r. **132**, 704; E. Fischer und K. Freudenberg, B. **4**, 919), *adstringierend*. Aus *Galläpfeln*. Spaltungsprodukte: Glykose und *Gallussäure*, siehe S. 379.

Taxicatin, $C_{13}H_{22}O_7$ (Ch. Lefebvre, Journ. Pharm. et Chim. [**26**, 241; C. **1907**, II, 1519), sehr schwach bitter. Aus *Taxus baccata* L. Spaltungsprodukte: d-Glykose und $C_7H_{12}O_2$.

Thevetin, $C_{54}H_{84}O_{24} + 3 H_2O$ (Ch. Blas, J. **1863**, 768), bitter. Aus den Fruchtkernen von *Thevetia neriifolia* Juss. Spaltungsprodukte: Glykose und Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2 H_2O$.

Thevetosin (Herrera, Pharm. Journ. Transact. [3] **7**, 854

sehr bitter. Aus den Samen von *Thevetia Yccotli*. Spaltungsprodukte: Glykose und Harz.

Verbenalin, $C_{17}H_{26}O_{10}$ (L. Bourdier, Journ. Pharm. et Chim. [6] 7, 49), stark bitter. Aus *Verbena officinalis* L. Spaltungsprodukte: Glykose und $C_{11}H_{15}O_5$.

Wistarin (Ottow, Ar. 225, 455), bitter und adstringierend. Aus der Rinde von *Wistaria chinensis*. Spaltungsprodukte: Glykose und Harz, Öl usw.

Glykosid aus *Kalmia latifolia* L. (Em. Bourquelot und Fichtenholz, C. r. 153, 1500), schwach süß, dann bitter. Spaltungsprodukt: Glykose.

Curangin, $C_{45}H_{47}O_{20}$ (S. E. Boorsma, Nederl. Tijdschr. v. Pharm., chem. u. Tox. 11, 303; C. 1899, II, 991), bitter. Aus *Curanga amara* Cass. Spaltungsprodukte: Rhamnose und Curangaegenin $C_{30}H_{47}O_7 + 3 H_2O$.

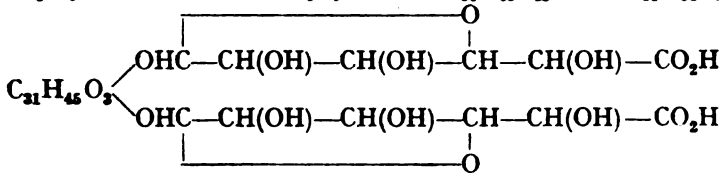
Ouobain, $C_{30}H_{46}O_{12} + 7 H_2O$ (Arnaud, C. r. 103, 1011; 107, 1162; 106, 346, 1208), nicht bitter. Aus dem Holze von *Acokanthera Ouabaio* und den Samen von *Strophantus glaber*. Spaltungsprodukte: Rhamnose und Harz $C_{24}H_{38}O_4$.

Galaktit, $C_9H_{16}O_7$ (H. Ritthausen, B. 29, 896), geschmacklos. Aus gelben Lupinen. Spaltungsprodukt: Galaktose.

Phrenosin, Cerebrin, $C_{41}H_{70}O_8N$ (J. L. W. Thudichum, J. pr. N. 25, 21), geschmacklos. Aus Hirnsubstanz. Spaltungsprodukte: Galaktose, Neurostearinsäure und Sphingosin $C_{17}H_{35}O_2N$.

α -Chinovin, $C_{30}H_{45}O_8$ oder $C_{28}H_{43}O_{11}$ (C. Liebermann und Giesel, B. 16, 926; H. Hlasiwetz, A. 111, 182), sehr bitter. Aus der falschen Chinarinde (*Ladenbergia oblongifolia* Karst.). Spaltungsprodukte: Chinovasäure und Chinovose.

Glycyrrhizinsäure, Glycyrrhizin, $C_{44}H_{60}O_{16}$ oder $C_{44}H_{64}O_{19}$.



Tschirch und H. Cederberg, Ar. 245, 97; P. Rasenack, Arb. dem Kais. Gesundheitsamt 28, 420; C. 1908, II, 78), intensiv süß. Kaliumsalz $C_{44}H_{63}O_{19}K$ und Ammonsalz $C_{44}H_{63}O_{19} \cdot NH_3$; stark süß. Spaltungsprodukte: Glykuronsäure und Glycyrrhetsäure $C_{12}H_{18}O_7$. Aus der Süßholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* L. und *G. glanulifera*). Geschnittenes russisches Süßholz wird perkoliert, das schwebende Perkolat filtriert, auf $\frac{1}{3}$ eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch Flocken ausfallen. Diese werden mit Wasser ausgeknetet, abgepreßt und in der

dreifachen Menge Alkohol gelöst. Das Filtrat wird durch Zusatz des doppelten Volumens Äther von graubraunen Gummistoffen befreit. Filtrat eindampfen, die Fällung aus alkoholischer Lösung durch Äther wiederholen und den Verdampfungsrückstand in alkoholischer Lösung mit einem geringen Überschuß alkoholischer Kalilauge versetzen. Das ausgefallene graugelbe körnige Kalisalz aus Eisessig und Alkohol umkrystallisieren. Es wird mit Bleiessig in das Bleisalz übergeführt, aus dem man mit Schwefelwasserstoff die freie Säure gewinnt.

Chamaelirin, $C_{38}H_{62}O_{18}$ (N. Kruskal, Arbeit. des Pharmak. Inst. der Univ. Dorpat, herausgeg. v. R. Kobert (1891) 6, 16), intensiv bitter (noch 1 : 5000). Aus der Wurzel von Chamaelirium luteum. Spaltungsprodukte: Glykose, Galaktose und Chamaelirinin.

Sapindus-Sapotoxin, $C_{34}H_{54}O_{21}$ (N. Kruskal, Arbeit. aus der Pharm. Inst. d. Univers. Dorpat, herausgeg. von R. Kobert (1891) 16), anfangs milde, dann brennend, erzeugt Kratzen im Halse. Aus den Kernen von Sapindus saponaria L. Spaltungsprodukte: Glykose, Galaktose und Sapindus-Sapogenin $(C_5H_8O)_2H_2O$.

Sapotoxin, $C_{17}H_{26}O_{10}$ (Pachorukow, Arbeit. aus dem Pharm. Inst. der Univ. Dorpat, herausgeg. von R. Kobert, (1888) 1, 1), milde, dann brennend, dann kratzend im Halse. Aus Quillajarinde (Quillaja saponaria). Spaltungsprodukte: Glykose, Galaktose und Sapotoxin-Sapogenin $(C_5H_8O)_2H_2O$.

Pseudobaptisin, $C_{27}H_{30}O_{14} + 7\frac{1}{2} H_2O$ (K. Gorter, Ar. 235, 49), geschmacklos. Aus den Wurzeln von Batisca tinctoria. Spaltungsprodukte: Glykose, Rhamnose und Pseudobaptigenin $C_{15}H_{10}O_5$.

Solanin, $C_{28}H_{47}O_{10}N + 2 H_2O$ (?) (C. Zwenger und A. Kin A. 118, 129; P. Cazeneuve und P. Breteau, C. r. 128, 887), schwach bitter und etwas brennend. Neutrale Salze bitter und stark brennend. Aus chilenischen Solanumarten (S. crispum, S. gaganum, S. tomtillo). Spaltungsprodukte: Glykose, Rhamnose und Solanidin.

Convolvulin, Rhodeoretin, $C_{54}H_{96}O_{27}$ (M. Hoehnel, Diss. Freiburg 1896; W. Mayer, A. 95, 161; Darst. M. Hoehnel, Ar. 234, 64; G. A. Kayser, A. 51, 86), geschmacklos. Aus Jalapenknollen (von Ipomoea purga Hayne). Spaltungsprodukte: d-Glykose, Rhodeose, Oxypentadecylsäure.

Digitalin („Schmiedeberg“), $C_{38}H_{56}O_{14}$ (?) (H. Kiliani, A. 230, 252; 233, 309; B. 34, 256r), schwach bitter. Aus Digitalissamen aus „Digitalin pur. pulv. germanic.“, Spaltungsprodukte: d-Glykose, Digitalose und Digitaligenin $C_{22}H_{30}O_8$.

Cyclamin, $C_{27}H_{38}O_{13}$ (S. de Luca, J. 1857, 518; B. Rayma Ch. Z., Rep. 20, 314; C. 1897, I, 230), unangenehm widrig, scharf, kratzend im Halse. Aus den Knollen von Cyclamen europaeum L. Spaltungsprodukte: Glykose, Mannit (oder Fructose und Cyclose) und Cyclamirine $C_{14}H_{18}O_2$.

Hederin, $C_{64}H_{104}O_{19}$ (L. Vernet, C. r. 92, 360; Houdas, C. 128, 1463), schwach süß. Aus Epheublättern (Hedera helix), I

werden mit heißem Wasser erschöpft, abgepreßt und mit heißem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird nach der Reinigung mit Tierkohle abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Spaltungsprodukte: Rhamnose, Hederose, Iridin $C_{26}H_{40}O_4$.

d) Glykoside unbekannter Natur.

Leucosapogenin, $C_{30}H_{38}O_{15}N_2$ (B. Zanon, A. 58, 21; A. v. Planta, A. 155, 156), stark bitter. Aus *Achillea millefolium* L. und *Achillea moschata* L. Spaltungsprodukte: Zucker, Ammoniak (?), Achilletin, Iridin u. a. m.

Iridin, $C_{25}H_{40}O_{10}$ oder $C_{24}H_{40}O_9$ (Y. Tahara, B. 24, 2579; J. Berthel, Ar. 234, 456), sehr bitter. Aus Wurzeln und Rhizomen von *Asclepias tuberosa* L., *A. cupaniana*, *S. aestivalis*. Spaltungsprodukte: Zucker und Harz.

Agrostemma-Sapotoxin, $C_{17}H_{25}O_{11}$ (N. Kruskal, Arb. d. Pharm. Univ. Dorpat, herausgeg. von R. Köbert (1891) 6, 105), anfangs schwach brennend, kratzend im Halse. Aus *Agrostemma Ghitago*. Spaltungsprodukte: Zucker und Agrostemma-Sapogenin ($C_5H_8O_2$), H_2O .

Asclepiadin (Fehling, I, 813; Amer. Journ. of Pharm. 1881, 435; J. Berthel, Ar. 234, 456), bitter. Aus *Asclepias tuberosa*, *A. Cornuti* Decaisne und anderen *Asclepias*-arten. Spaltungsprodukte: Zucker und Asclepin.

Atraktylin, $C_{20}H_{30}O_6$ (Lefranc, C. r. 76, 438; Journ. Pharm. et Chim. 1899, 81), süß. Spaltungsprodukt der Atraktylsäure (siehe unten). Spaltungsprodukte: Zucker und Atraktyligenin.

Atraktylsäure, $C_{30}H_{54}O_{18}S_2$ (Lefranc, J. pr. 107, 182; C. r. 1899, 107), „Von einem sehr sauren zusammenziehenden und zugleich einem süßen Geschmack“. Kalisalz $C_{30}H_{51}O_{18}S_2K_3$, bitter. Aus der Wurzel von *Carlina gummifera* Less. (*Atractylis gummifera* L.). Spaltungsprodukte: Schwefelsäure, Valeriansäure und Iridin.

Caincawurzel, Caincasäure, $C_{40}H_{64}O_{18}$ (Fr. Rochleder und H. Hlasiček, J. pr. 51, 415; Fr. Rochleder, J. pr. 85, 284; 102, 16), bitter. Aus Caincawurzel (*Chiococca anguifuga* Mart. und *Chiococca mososa* Jacq.). Spaltungsprodukte: Zucker und Caincetin.

Cereus-Sapogenin, $C_{58,4}H_{96}O_{24}$ (G. Heyl, Ar. 239, 464), milde, dann bitter. Aus *Cereus gummosus* Engelm. Spaltungsprodukte: Zucker und Cereus-Sapogenin (?).

Convallamarin, $C_{22}H_{44}O_{12}$ (G. F. Walz, J. 1858, 518), stark bitter, giftig und eigentümlich. Aus Maiblumen (*Convallaria majalis*). Spaltungsprodukte: Zucker und Convallamaretin.

Gerbermyrtin, $C_{30}H_{34}O_{10}$ (J. Riban, C. r. 57, 798; 63, 476, 480), bitter. Aus den Blättern und Früchten vom Gerberstrauch (*Coriaria myrtifolia*). Spaltungsprodukte: Zucker und undefinierte Körper.

Dibrom-coriaryrtin, $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$ (J. Riban, l. c.), sehr bitter. Aus dem Glykosid durch Bromierung.

Dulcamarin, $C_{22}H_{34}O_{10}$ (E. Geißler, Ar. **207**, 289), anfangs bitter, dann anhaltend süß. Aus den Stengeln von Solanum Dulcamara. Der wässrige Auszug wird mit Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Kalkhydrat verrieben und eingetrocknet. Man extrahiert den Rückstand mit Alkohol, digeriert diese Lösung mit Bleioxyd und dunstet das Filtrat ein¹).

Ericolin, $C_{34}H_{56}O_{21}$ oder $C_{28}H_{30}O_3$ (A. Kawalier, J. **1852**, 685; Fr. Rochleder und E. Schwarz, J. **1853**, 573; R. Thal, B. **16**, 1502), intensiv bitter. Aus den Blättern von Arctostaphylos uva ursi; aus den Blättern und Zweigen von Ledum palustre. Spaltungsprodukte Zucker und Ericinol.

Erythrocentaurin $(C_9H_{14}O_5)_x$ (K. Lendrich, Ar. **230**, 48), bitter. Aus Erythraea centaurium. Spaltungsprodukte: ein Zucker und Erythrocentaurool.

Eurybin, (E. Merck, Jahresbericht **1893**, 12), bitter. Aus Eurybia moschata. Spaltungsprodukte: Zucker und Harz.

Gentiopikrin, $C_{20}H_{30}O_{12}$ (A. Kromayer, J. **1862**, 483; Em. Bourquelot und H. Hérissey, C. r. **131**, 113), bitter. Aus der Enzianwurzel (Gentiana lutea L. Spaltungsprodukte: Zucker und Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$).

Globularin, $C_{15}H_{20}O_8$ (G. F. Walz, J. **1860**, 560; Heckel und Schlagdenhauffen, A. ch. [5] **28**, 72), bitter. Aus den Blättern von Globularia alypum L. und G. vulgaris. Spaltungsprodukte: Zucker und Globularetin C_9H_8O .

Gratiolin, $C_{30}H_{34}O_7$ (G. F. Walz, J. **1858**, 518; Marchand, Journ. Chim. med. **21**, 517), bitter. Aus dem Kraut von Gratiola officinalis L. Spaltungsprodukte: Zucker, Gratioletin $C_{17}H_{28}O_5$, Gratioleretin.

Leukoglykodrin, $C_{27}H_{42}O_{10}$ oder $C_{27}H_{44}O_{10}$ (E. Merck, Jahresbericht **1895**, 1), bitter. Aus den Blättern von Leucodendron concinuum. Spaltungsprodukte: Zucker und amorphe Substanz.

Linamarin, $C_{47,88}\%$, $H_{6,68}\%$, $O_{39,89}\%$, $N_{5,55}\%$ (A. Jorissen, und E. Hairs, Bl. B. [3] **21**, 529) bitter. Aus Linum usitatissimum. Spaltungsprodukte: Zucker, Blausäure.

Lykopodienbitter (M. Kamp, A. **100**, 300), äußerst bitter, *bis zur Erzeugung von Übelkeit*. Aus Lycopodium chamaecyparissus.

Nericin (O. Schmiedeberg, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmak. **16**, 151; E. Pieszczyk, Ar. **228**, 352), sehr bitter. Aus der Rinde und den Blättern von Nerium Oleander. Spaltungsprodukte: Zucker und Harz.

Neriodorein (H. G. Greenish, Pharm. Journ. Trans. [3] **11**, 873) intensiv bitter. Aus Rinde und Samen von Nerium odorum.

Ononin, $C_{25}H_{28}O_{11}$ (F. v. Hemmelmayr, M. **23**, 140; H. Hlasiwetz

¹) G. Masson (Bl. d. Sc. Pharm. **19**, 283; C. **1912**, II, 366) isolierte aus dem Kraut des Bittersüß Dulcamarsäure, deren Alkalisalze obigen Geschmack haben. Das Glykosid ist die Muttersubstanz des Dulcamarins.

- 419), geschmacklos. Aus den Wurzeln von *Ononis spinosa* L.
 Produkte: Zucker und Formonetin $C_{19}H_{16}O_5$.
 in, $C_{24}H_{28}O_{10}$ (F. v. Hemmelmayr, M. 23, 148; B. 33, 3539;
 wetz, J. pr. 65, 419), geschmacklos, nach dem Schmelzen bitterlich
 end. Spaltungsprodukte: Zucker und Ononetin $C_{19}H_{16}O_5$.
 in, $C_{16}H_{22}O_7 + 2 H_2O$ (Delffs J. 1858, 527; G. F. Walz,
 , kratzend, nicht bitter. Aus den Blättern von *Paris quadri-*
ch Hydrolyse von Paristypnin. Spaltungsprodukte: Zucker
ol $C_{28}H_{46}O_9$.
 in, $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?) oder $C_{28}H_{44}O_{10} + 2\frac{1}{2} H_2O$)
 ckiger, Ar. 210, 532), scharf bitter, kratzend und brennend im
 Sarsaparillwurzel (*Smilax medica* Cham. et Schlechtendal).
 produkte: Zucker und Parigenin $C_{14}H_{22}O_2$.
 typnin, $C_{28}H_{44}O_{18}$ (G. F. Walz, J. 1860, 543), kratzend bitter.
 is *quadrifolia*. Spaltungsprodukte: Zucker und Paridin
 + 2 H_2O .
 alsäure (J. Atlaß, Arb. d. Pharmak. Inst. d. Univ. Dorpat,
 von R. Kobert, 1, 57), unangenehm widrig und scharf, kitzelt
 und reizt zum Husten. Aus der Wurzel von *Polygala Senega*.
 produkte: Zucker und ein Sapogenin.
 anthin, $C_{22}H_{52}O_{20}$ (H. Ludwig, Ar. 186, 64; 192, 199)
 er und ekelhaft süß. Aus *Alectorolophus hirsutis* Reich (*Rhi-*
uccalis Wallr.). Spaltungsprodukte: Zucker und Rhinan-
 $C_{12}H_{10}O_4$.
 rubrin, $C_{72}H_{112}O_{40}$ (W. v. Schulz, Arbeiten des pharmak. Inst. d.
 Dorpat, herausgeg. von R. Kobert, 14, 1), milde, dann brennend,
 Halse. Aus der roten Seifenwurzel (*Saponaria rubra*).
 produkte: Zucker und Sapogenine.
 saponin, $C_{22}H_{36}O_{10} + 2 H_2O$ (W. v. Schulz, Arbeiten des
 l. Inst. d. Univers. Dorpat, herausgeg. von R. Kobert, 14, 14),
 bitter. Aus Sarsaparillwurzel (*Smilax medica* Cham. et
 endal und und andere *Smilax*arten). Spaltungsprodukte:
 und Sarsasapogenin.
 min, $C_{15}H_{16}O_8$ (J. F. Eijkman, R. 3, 206), bitter. Aus
 japonica Thumb. Spaltungsprodukte: Zucker und Skimmetin
 ophantin, $C_{28}H_{58}O_{15}$ oder $C_{40}H_{80}O_{16}$ (Arnaud, C. r. 107, 181;
 , B. 33, 2064 ff.), sehr bitter. Aus den Samen von *Strophantus*
 Spaltungsprodukte: Zucker und ψ -Strophantidin.
 scin, $C_{18}H_{30}O_7$ (Fr. Rochleder, J. 1862, 492; 1867, 751),
 aus Aescinsäure durch Hydrolyse. Spaltungsprodukte: Zucker
 igenin $C_{12}H_{20}O_2$.
 ethin, $C_{24}H_{56}O_{16}$ (H. Spigatis, A. 139, 42), indifferent,
 arf und bitterlich, im Schlunde kratzend. Aus der Turpeth-
 pomoea Turpethun R. Br.). Spaltungsprodukte: Zucker und
 säure $C_{16}H_{32}O_4$.
 ethinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$ (H. Spigatis, A. 139, 47), säuerlich-

bitterlich, Baryumsalz bitterlich. Aus Turpethin mit Alkalien. Spaltungsprodukte: Zucker und Turpetholsäure $C_{16}H_{32}O_4$.

Tutin, $C_{17}H_{30}O_7$ (Th. H. Easterfield und B. C. Aston, Soc. 79, 122), intensiv bitter. Aus Coriaria thymifolia, C. ruscifolia, C. angustissima. Spaltungsprodukt: Zucker.

Urechitin, $C_{22}H_{42}O_8 + x H_2O$ (J. J. Bowry, J. 1878, 974), intensiv bitter. Aus den Blättern von Urechitis suberecta.

Urechitoxin, $C_{13}H_{20}O_5$ (J. J. Bowry, J. 1878, 974), bitter. Aus den Blättern von Urechitis suberecta. Spaltungsprodukte: Zucker und Urechitoxetin.

Valdivin, $C_{36}H_{48}O_{20} + 5 H_2O$ (Ch. Tanret, Bl. [2] 35, 104), äußerst bitter. Aus den Früchten von Simaba valdivia Planch. Spaltungsprodukt: Zucker.

Villosin (Krause, Am. Journ. of Pharm. 1889), bitter. Aus den Wurzeln von Rubus Villosus. Spaltungsprodukte: Zucker und Villosinsäure.

Vincetoxin, $C_{16}H_{12}O_6$ (Ch. Tanret, C. r. 100, 277; Bl. [2] 43, 620; Feneulle, Journ. d. Pharm. [2] 11, 305), süß-bitter. Aus der Asklepiaswurzel (Cynanchum Vincetoxicum). Spaltungsprodukt: Zucker.

IV. Phenole.

Wenn man bedenkt, wie viele Phenole dargestellt sind, dann muß die geringe Zahl derer mit bekanntem Geschmack auffallen. Der Geschmack der Monophenole ist wenig ausgeprägt, weil ihre Wasserlöslichkeit gering ist. Deshalb lösen sie häufig nur Tastempfindungen aus. Unter den hydroxylreicheren Substanzen finden sich namentlich viele, die, aus Naturprodukten isoliert, zu den ältesten Verbindungen der organischen Chemie gehören. Ihr Geschmack ist deshalb meist bekannt. Der Materialmangel ist umso bedauerlicher, als das Studium der Phenole allem Anschein nach wertvollste Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution liefern könnte.

Die ungemein wichtigen Nitrophenole sind bereits auf den Seiten 156—159, 164, 171, 178 und 183 abgehandelt worden. Wir kommen jedoch noch mit wenigen Worten auf sie zurück. Eine Anzahl Phenole, in denen die Hydroxylgruppe gleichfalls nur in Kombination mit anderen Gruppen wichtig oder überhaupt von geringerer Bedeutung ist, werden bei den Oxy-carbonsäuren S. 325, 367, Oxysulfosäuren S. 387, Aminooxysäuren S. 374, 604, 623, Aminooxysulfosäuren S. 605, 644, Estern S. 435, 445, Basen S. 481, 490, 493, 503, 507, 521, Azo- und Schwefelverbindungen S. 734 bzw. 747 angeführt und besprochen. Oxyharnstoffe und -amide zählen wir hier nur auf, um sie später (S. 689, 663) ausführlich zu betrachten.

Folgende synthetische Methoden dienen zur Gewinnung von Phenolen:

1. Man verschmilzt die Salze der Sulfosäuren mit Ätzalkalien.

ersetzt eine Aminogruppe durch Hydroxyl, indem man diazotiert und die Diazolösung erhitzt, oder indem man das Chlorhydrat der Base mit viel Wasser längere Zeit kocht (Phloroglucin, Methyl- und Trimethylphloroglucin S. 284).

Man führt durch die Alkalischmelze direkt Hydroxylgruppen an den Benzolkern ein (Darstellung von Phloroglucin aus Resorcin, Dioxychinolin aus Dioxychinolin, S. 284, 285). Die Technik dieser Methode ist allbekannt. In Sonderheit sind die Vorsichtsmaßregeln, zu befolgen, anzuwenden muß, um beim Ersatz von NH_2 durch OH gute Resultate zu erzielen, jedem Chemiker geläufig. Die Einführung von Hydroxylgruppen in Phenole geschieht auf direktem Wege (Einführung von Hydroxylgruppen und von kohlenstoffhaltigen Gruppen wie $\text{CH}_2\text{—OH}$, $\text{—CH}_2\text{Cl}$, CO_2H , $\text{CH=CH—CO}_2\text{H}$) oder indirekt durch Ersatz einer Aminogruppe vermittels des Diazotierungsprozesses (Einführung von Hydroxylgruppen und CN). Erwähnenswert ist noch die teilweise Methylierung der Phenole, die von wesentlicher Bedeutung für den Geschmack ist. Der Geschmack der Phenole hängt in erster Linie von der Zahl der Hydroxylgruppen, welche ja auch die Wasserlöslichkeit bedingen, in zweiter Linie von der Konstitution ab. Deshalb finden sich unter den Monohydroxyl- und Trihydroxylverbindungen die meisten schmeckenden. Bei den hydroxylreicheren Körpern wird die Wirkung der Hydroxylgruppen durch die Erhöhung des Molekulargewichts paralytisch. Die Erscheinungen hatten wir bei den Glykolen (S. 194) beobachtet.

Bei den Monophenolen ist der Süßgeschmack selten. Es ist bemerkenswert, daß der schwache Süßgeschmack des Phenols durch den Eintritt von $\text{CH}_3\text{—O—}$, CN und N_3 verstärkt wird, und zwar unabhängig von Ortsisomerie. Denn die bekannten hierher gehörigen Verbindungen schmecken sämtlich süß. Es sei daran erinnert, daß Nitrobenzol beim Eintritt von Methoxylgruppen seinen süßen Geschmack beibehält, gleichgültig, in welche Stellung die neue Gruppe eintritt.

Der Süßgeschmack der Phenole mit 2, 3 und mehr Hydroxylgruppen ist der Süßgeschmack bei den m-Verbindungen in charakteristischer Weise verbreitet. Denn es schmecken süß: Resorcin, Orcin, β -Isoorcin, β -Orcin, Phloroglucinmethyläther, Dioxypyridin, Dioxyselenophloroglucin, Hesperitin, Trioxychinolin, Phloretin, Morin, Morone.

Die Phenole der p-Reihe schmecken gleichfalls süß. Doch sind hier sehr wenige Vertreter bekannt: Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Dihydrochinon.

Die Phenole der o-Reihe schmecken die einfachst zusammengesetzten Vertreter (Brenzcatechin, Pyrogallol usw.) bitter. Unter den in dieser Reihe gebauten finden sich aber mehrere Süßstoffe: Luteolin, Fisetin und Hämatoxylin. Das erstgenannte ist gleichzeitig ein Süßstoff des Resorcins und Phloroglucins; also ist sein Süßgeschmack durch die Hydroxylgruppen bedingt. Im Brasilin sind wenigstens noch die Rudimente des Süßgeschmacks vorhanden.

süßschmeckenden Resorcins erkennbar. Dagegen ist der Geschmack des Hämatoxylin, das nach der heute angenommenen Formel ein Abkömmling der bitteren Substanzen Pyrogallol und Brenzcatechin ist, rätselhaft und nur durch Besonderheiten der Struktur, deren Verständnis uns heute noch abgeht, zu erklären.

Einfluß der Nitrogruppe auf den Geschmack: Die Nitrogruppe beeinträchtigt den Süßgeschmack der zwei- oder mehrwertigen Phenole. So schmecken Nitroresorcin und Nitrohydrochinon nur noch sehr schwach süß, Nitrophloroglucin bitter. Dieselbe Erscheinung beobachtet man oft auch bei anderen Süßstoffen, siehe S. 102. Di-, Tri- und Tetranitrophenole schmecken bitter. Über Trinitroresorcin und -orcin siehe S. 122, 180. In zahlreichen Fällen fehlen befriedigende Erklärungen über das Zustandekommen des Süßgeschmacks bei Nitrophenolen. Folgende schmecken süß: o- und p-Nitrophenol, 3-Nitro-4-kresol, 6-Nitro-2-kresol, 5-Nitrosalicylaldehyd, 2-Diazo-4-nitrophenol, 2-Nitro-3-oxybenzoësäure, 2-Nitro-m-cumarsäure.

Einfluß der Aldehydgruppe auf den Geschmack: Die Aldehydgruppe vernichtet den Süßgeschmack. Den o-, m- und p-Oxybenzaldehyd, abgeleitet vom Phenol, Vanillin, abgeleitet vom Guajacol, ferner Resorcyl- und Phloroglucinaldehyd schmecken nicht mehr süß.

Einfluß der Halogene auf den Geschmack: Halogene beeinträchtigen den Süßgeschmack. Chlorresorcin schmeckt nicht mehr süß, Jodresorcin bitter, Chlorhydrochinon nur noch schwach süß; Di- und Trichlorhydrochinon sowie Jodorcin schmecken nicht mehr süß.

Einfluß basischer Gruppen auf den Geschmack: Die bekanntesten basischen Monophenole enthalten ein tertiäres Stickstoffatom und schmecken bitter. Phloramin schmeckt auffallender Weise nicht süß, sondern nur adstringierend, — so daß die NH_2 -Gruppe des Resorcins dieselbe Geschmacksänderung wie 3 Nitrogruppen verleiht, während sonst NH_2 den Süßgeschmack nicht zu alterieren pflegt (cf. S. 107).

Einfluß der Isomerie auf den Geschmack: Wir haben schon betont, daß die o-Stellung der Hydroxyle zu bitterem, die m- und p-Stellung zu süßem Geschmack führen. Weitere Beispiele verschiedener schmeckender Isomeren sind:

o-Anol: brennend, p-Anol: süß, schwach brennend;

Orcin: stark süß, β -Isoorcin: schwach süß, 1, 2, 6-Dioxytoluol nicht süß, siehe S. 279, 280;

Äsculetin: bitter, Daphnetin: adstringierend, siehe S. 278, 279;

Morin: süßlich bitter (enthält 2 Resorcinreste), Quercetin: bitter oder geschmacklos (enthält einen Resorcin- und einen Brenzcatechinrest), siehe S. 288.

Daß die Isomerie für den Geschmack der 3-Methoxy-, Azoimino- und Cyanphenole bedeutungslos ist, wurde schon oben erwähnt.


logie des Geschmacks findet sich z. B. in der Reihe: Orcin, β -Orcin, Divarin.

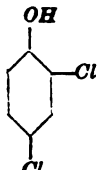
logie des Geschmacks findet sich z. B. in der großen Gruppe der m-Diphenole. Besonders in die Augen fallend ist die Übereinstimmung beim Resorcin, 3, 5-Dioxy-pyridin, α , μ -Azazol, ferner beim Hydrochinon und Dihydrochinon.

Werkenswert ist der süße Geschmack des β -Orcins (S. 280), dem geschmacklosen 1, 2, 6-Dioxytoluol einerseits, dem süßen 2, 4-Dioxytoluol andererseits entstammt, sehr auffallend der Süßgeschmack des Salicylsäurecarbonats (S. 272), des Derivats des bitteren Pyrogallols (S. 272) und der Catechins. Ganz ähnlich wird auch Brenzcatechin durch die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe beim Übergang in Guajacol (S. 272) lieblich ist noch die Wirkung der Methylgruppen auf den Geschmack des Phloroglucins zu beachten. Monomethylphloroglucin schmeckt bitter, Dimethylphloroglucin bitterer, Trimethylphloroglucin schmeckt nur wenig bitter.

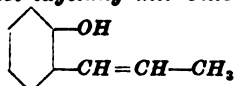
1. Phenole mit einer Hydroxylgruppe.

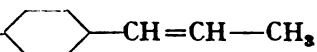
a) Stickstofffreie Phenole.

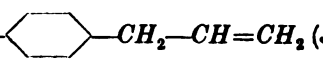
Phenol, Carbonsäure, -OH (Schmidt, II, 1068), in verdünnter Lösung (1 : 100) süßlich, ein wenig brennend und kratzend.

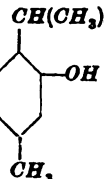
2, 4-Dichlorphenol,  (F. Fischer, A. Spl. 7, 181), intensiv bitter.

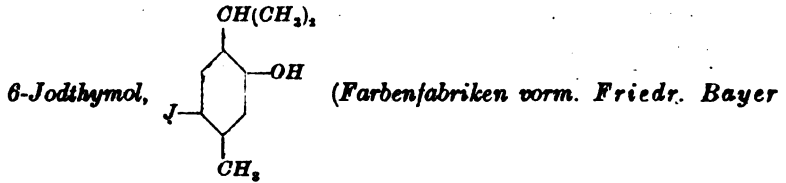
Man behandelt Phenol tagelang mit Chlor.

o-Allylphenol, o-Anol,  (H. Pauly und H. Müller, A. 333, 280), brennend.

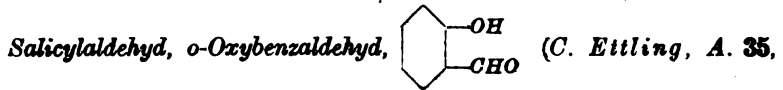
p-Allylphenol, p-Anol, HO- (H. Müller und M. Tiffeneau, Bl. [4] 3, 303; Darst. A. Ladenburg, B. 18, 8; R. Stoermer und B. Kahlert, B. 34, 1812), süß, schwach brennend. Man erhitzt Anethol mit 2 Teilen Ätzkali und 4 Teilen Alkohol auf 180—200°. Aus p-Oxybenzaldehyd und (3 Mol.) Äthyljodid.

o-Allylphenol, p-Allylphenol, HO- (J. F. Eijkman, A. 2, 2737, 2739), brennend.

2, 4-Dimethylphenol,  (Schmidt, II, 1097), aromatisch, etwas brennend.

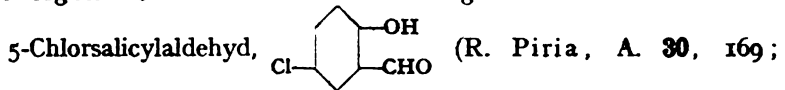


& Co., Elberfeld, D.R.P. 49 739, Kl. 12, 9. März 1889), geschmacklos.

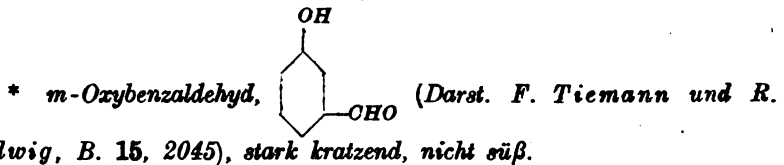



243), brennend.

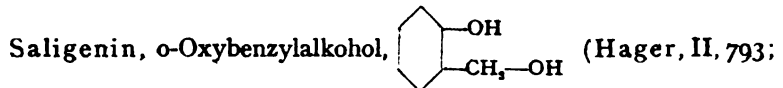
Andere Aldehyde siehe auch S. 753 ff. Brennende, stechende usw. Tasteinwirkung ist fast allen eigen, selten eine eigentliche Geschmackswirkung.




H. Bäsecke, A. 154, 84), pfefferartig (P.), bitterlich kratzend (B.). Durch Chlorieren von Salicylaldehyd.

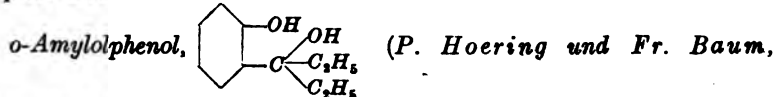


* p-Oxybenzaldehyd, HO——CHO (Darst. F. Tiemann und H. Herzfeld, B. 10, 63), schwach nach bitteren Mandeln.

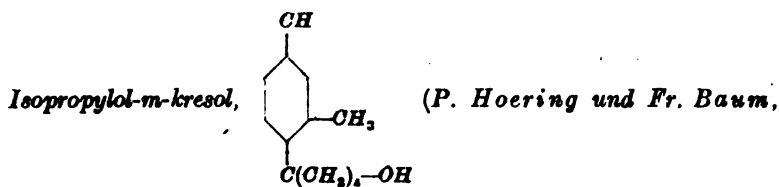


Darst. O. Manasse, B. 27, 2410; L. Lederer, J. pr. N.F. 50, 225; E. Merck, Jahresbericht 1895, 118), fade, schwach süßlich (H.), bitter (Merck). Man behandelt Salicin mit Emulsin. Man kondensiert Phenol mit (1 Mol.) Formaldehyd mittels Natronlauge oder Zinkstaubs.

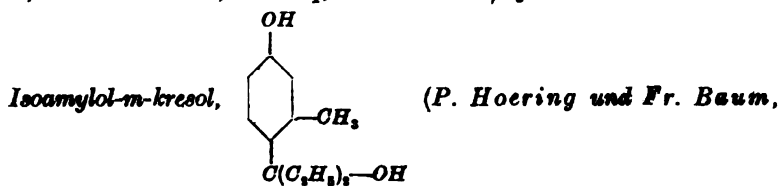
Tyrosol, p-Oxyphenyläthylalkohol, HO——OH (F. Ehrlich, B. 44, 139), stark bitter. Eine sterilisierte Lösung von 15 g l-Tyrosin und 1200 g Rohrzucker in 10 l Leitungswasser wird mit 600 g Brennereipreßhefe vergoren. Nach 3—4 Tagen eindampfen, den Rückstand mit Alkohol aufnehmen, den alkoholischen Extrakt eindampfen und nach Zusatz von Natriumbicarbonat ausäthern.



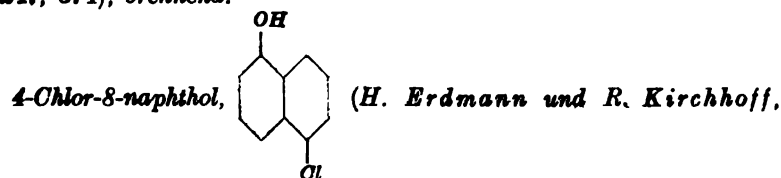
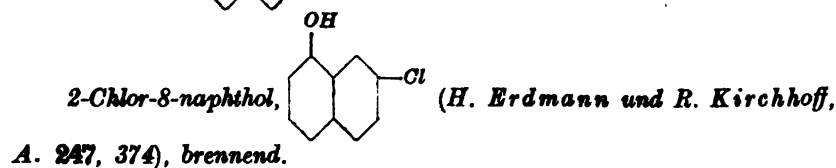
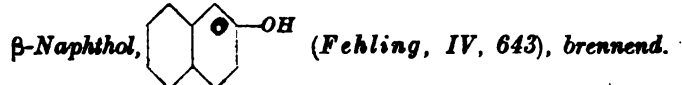
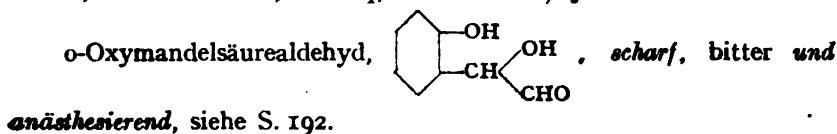
Berlin, D.R.P. 208 962, Kl. 12g, 22. Juli 1908), geschmacklos.



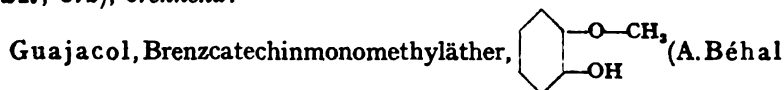
Berlin, D.R.P. 208 962, Kl. 12q, 22. Juli 1908), geschmacklos.



Berlin, D.R.P. 208 962, Kl. 12q, 22. Juli 1908), geschmacklos.

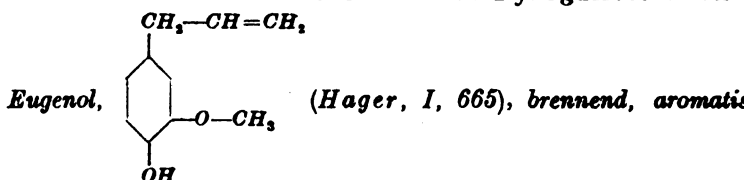


A. 247, 372), brennend:



und E. Choay, C. r. 116, 198; Darst. Kalle & Co, Biebrich a. Rh., D.R.P. 95 339, Kl. 12, 16. Dezember 1896), süß, stark adstringierend, ohne die Schleimhaut der Zunge anzugreifen.

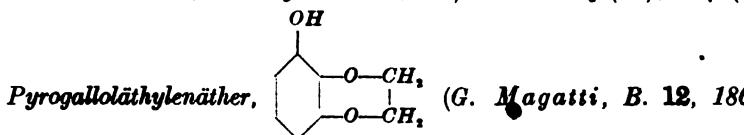
Brenzcatechin schmeckt bitter. Die o-Stellung der Hydroxyle dürfte wie beim Pyrogallol den bitteren Geschmack hervorbringen, da Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin süß sind. Durch die Methylierung wird Hydroxyl ausgeschaltet, so daß sich nunmehr das Guajacol als Derivat des süßen Phenols darstellt. Ganz ähnlich erklärt sich der süße Geschmack des Pyrogallolcarbonats.



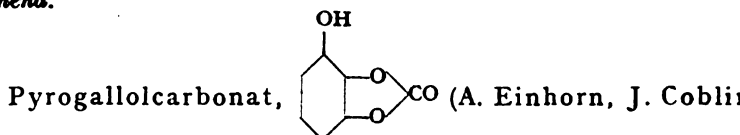
anästhesierend.



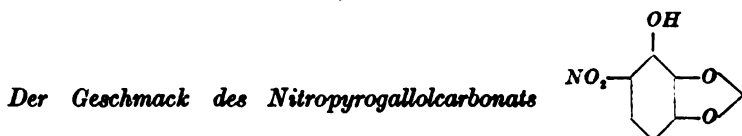
(Schmidt, II, 1138; Goble, J. 1858, 534), vanilleartig (H.); heiß (G.)



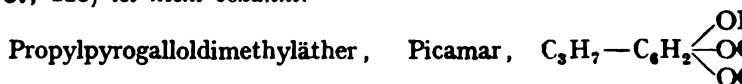
brennend.



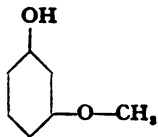
und H. Pfeiffer, B. 37, 101, 107), süß. 1. In eine Mischung von 100 g Pyrogallol, 200 g Pyridin und 400 g Xylol leitet man im Laufe einer Stunde 80 g Phosgen ein und kocht 1 Stunde lang. Die untere Schicht wird in 600 Teile verdünnte Salzsäure (1 Teil konz. Säure, 3 Teile Wasser und Eisstücke) eingetragen. 2. 2 Teile Pyrogallol und 3, 4 Teile Phenolcarbonat werden auf 200° erhitzt, bis alles Phenol abdestilliert ist.



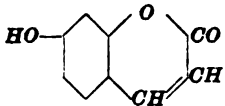
(B. 37, 113) ist nicht bekannt.



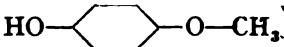
ichenbach, A. 8, 224), *unerträglich bitter, brennend, pfeffer-*
Aus Buchenholzkreosot, als Kaliumsalz isoliert.

Resorcinmonomethyläther,  (J. Habermann,

8; Darst. O. Wallach und M. Wüsten, B. 16, 151; V. Merz
straßer, J. pr. N.F. 61, 109), schwach süßlich, *hinterher*
Man erhitzt ein Gemisch von Resorcin, Holzgeist und
sulfat (gl. Mol.) 10 Stunden auf 180°.

elliferon,  (C. Zwenger, A. 115, 16),

los.
Hydrocotoin, Benzoylphloroglucindimethyläther,
 $HO-C_6H_3(CO-C_6H_5)(CO-CH_3)_2$
t und O. Hesse, A. 199, 57), geschmacklos.

Hydrochinonmonomethyläther, 
wetz und J. Habermann, A. 177, 339), *brennend, hinterher*
Man erhitzt Hydrochinon mit Kalihydrat und methyl-
laurem Kali auf 170°.

ist bemerkenswert, daß die Monomethyläther aller
xybenzole süß schmecken, während Brenzcatechin
nsatz zu den Isomeren Resorcin und Hydrochinon
schmeckt.

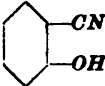
Hydrochinon schmeckt stark süß, der Monomethyl-
brennend süßlich, der Dimethyläther (A. 177, 341)
h brennend. Es findet also mit der Beseitigung
en Hydroxyle eine Abschwächung bzw. Vernichtung
geschmacks statt. Ähnlich liegen die Verhältnisse
esorcin (cf. S. 115).

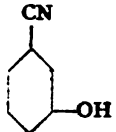
onetin, $C_{17}H_9(OCH_3)(OH)(O-CHO):O$, (H. Hlasiwetz,
716; F. v. Hemmelmayr, M. 23, 143), geschmacklos. Aus
mit verdünnter Schwefelsäure.

und β -Naphthol-Eucalyptol, $C_{10}H_7-OH \cdot C_{10}H_{18}O$ (G. F. Hen-
rlin, D.R.P. 100551, Kl. 12, 19. Dezember 1897), stark bitter.
nilzt äquivalente Mengen der Naphthole und Eucalyptol zu-

olcarbonsäureester siehe S. 455 ff.

b) Stickstoffhaltige Phenole.

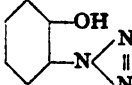
o-Oxybenzonnitril, *o*-Cyanphenol, , stark ätzend, nicht

m-Oxybenzonnitril, *m*-Cyanphenol,  (P. Grieb, J.

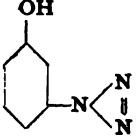
859; H. J. Smith, J. pr. N.F. 16, 223; F. Ahrens, B. 20, 20) insensiv süß und zugleich stark beißend. Man versetzt die Lösung von 1 Teil *m*-Aminophenol in 1 Teil konz. Salzsäure und 10 Teile Wasser mit 0,5 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 2 Teilen Wasser, und gießt die Flüssigkeit in eine heiße Lösung von 5,5 Teilen Cyankalium und 5 Teilen Kupfervitriol in 30 Teilen Wasser.

Nitro-*m*-oxybenzonnitril, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CN(OH)}$, bitter-süß, siehe S. 158.

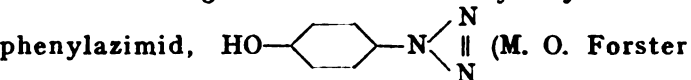
p-Oxybenzonnitril, *p*-Cyanphenol, $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ (O. Hermann, J. pr. N.F. 16, 55). „Der Körper hat einen anfangs süßen, aber beißenden Geschmack. Man destilliert 30 g *p*-oxybenzoesäure mit 12 g Phosphorsäureanhydrid, wäscht das Destillat mit Wasser und kocht Phenol mit Wasser fort. Das Nitril krystallisiert aus.

o-Oxyphenylazimid, 2  + H₂O (M. O. Forster

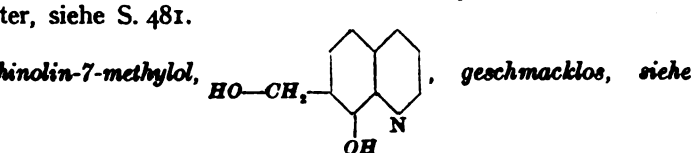
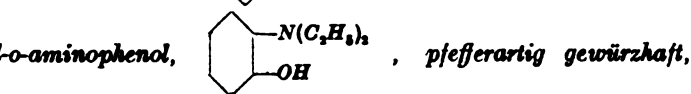
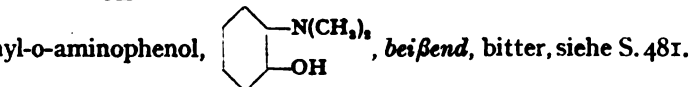
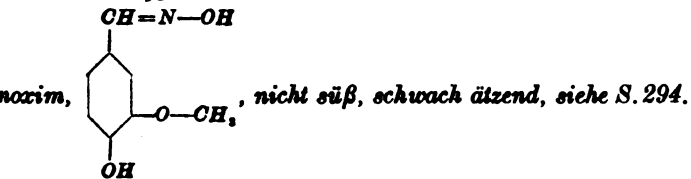
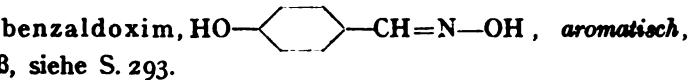
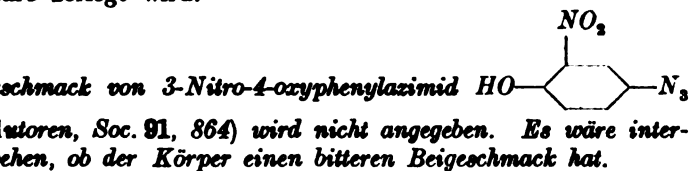
und H. E. Fierz, Soc. 91, 1352) sehr süß und brennend. „The compound is intensely sweet and burning, with an after-taste recalling *o*-Nitrilphenol“. Das Natriumsalz schmeckt süß und brennend. Eine Lösung von 40 g *o*-Aminophenol-chlorhydrat in 300 g Wasser und 100 g konz. Schwefelsäure wird mit einer Lösung von 20 g Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotiert. Man kühlt mit Eis, gibt eine Lösung von 25 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 50 g Wasser hinzu und gießt die Mischung sofort in 1500 g mit 500 g Krystallsoda versetztes Wasser. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° filtriert man, säuert mit 100 g Eisessig an und schüttelt dreimal mit je 300 ccm Äther aus. Die Ätherlösung wird 15—20mal mit 18proz. Sodalösung bis zur Entfärbung geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und mit 60 ccm 40proz. Natronlauge in das krystallisierte Natriumsalz übergeführt. Die Lösung wird mit einer zur völligen Zersetzung nicht ganz ausreichenden Menge zerlegt.

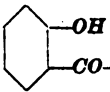
m-Oxyphenylazimid,  (M. O. Forster

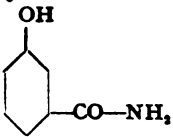
z, Soc. 91, 1357), süß und brennend. „Being at the same and pungent; the taste also is intensely sweet, quite devoid e, resembling sucrose.“ Darstellung gleich der der o-Ver- kan wendet einen großen Überschuß von Hydroxylamin an.

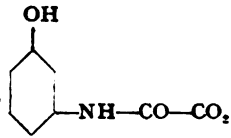


Fierz, Soc. 91, 859), süß. Man verfährt wie bei der Dar- o-Verbindung, unter Anwendung folgender Mengenverhält- o-Aminophenol-chlorhydrat, 200 g Wasser und 50 ccm konz. Dazu 15 g Natriumnitrit und 50 g Wasser! Dazu 20 g nin-chlorhydrat und 50 g Wasser! Die Mischung zu 500 g 200 g Wasser gießen. Reinigung über das Kaliumsalz, das ure zerlegt wird.



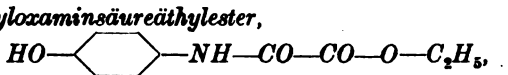
o-Oxybenzamid, , geschmacklos, siehe S. 663.

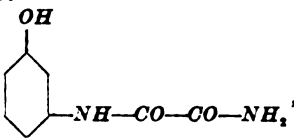
m-Oxybenzamid, , bitter, siehe S. 663.

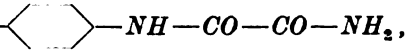
m-Oxyphenyloxaminsaures Natrium, ,
süß, siehe S. 667.

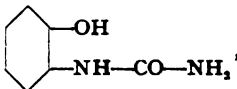
p-Oxyphenyloxaminsaures Natrium, ,
geschmacklos, siehe S. 668.

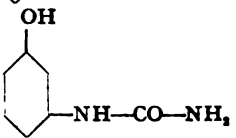
m-Oxyphenyloxaminsäureäthylester, ,
geschmacklos, siehe S. 665.

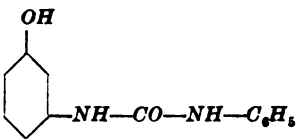
p-Oxyphenyloxaminsäureäthylester,
,
geschmacklos, siehe S. 665.

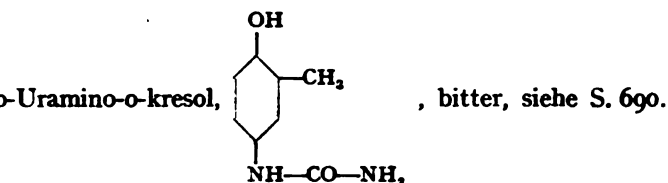
m-Oxyphenyloxamid, , geschmacklos, siehe
S. 666.

p-Oxyphenyloxamid, ,
geschmacklos, siehe S. 666.

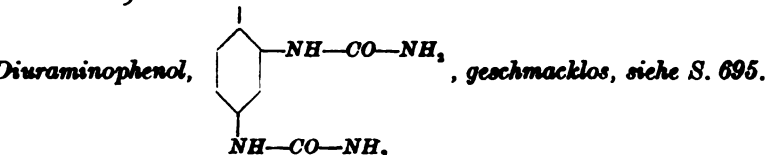
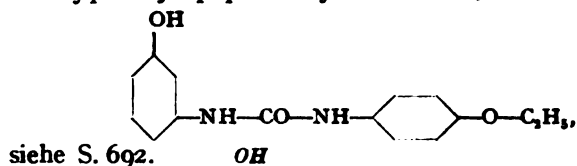
o-Oxyphenylharnstoff, , süß, siehe S. 667.

m-Oxyphenylharnstoff, , süß, siehe
S. 690.

m-Oxycarbanilid, , geschmacklos, siehe
S. 690.



m-Oxyphenyl-p-phenethylharnstoff,

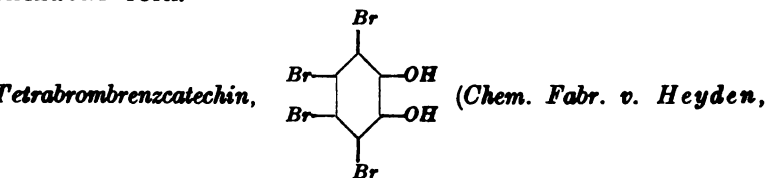


2. Phenole mit 2 Hydroxylgruppen.

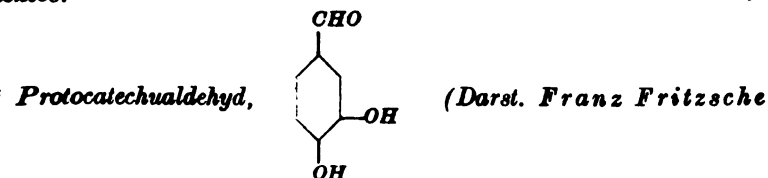


artmann und L. Gattermann, B. 25, 3532; Soc. chim. des
s du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon,
P. 97099, Kl. 12, 16. Juli 1896), bitter. Man behandelt Guajacol
Aluminiumchlorid; man erhitzt Brenzcatechin-4-sulfonsäure mit
salsäure. Aus o-Chlorphenol durch Natronschmelze.

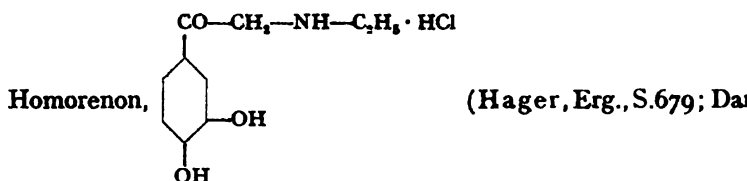
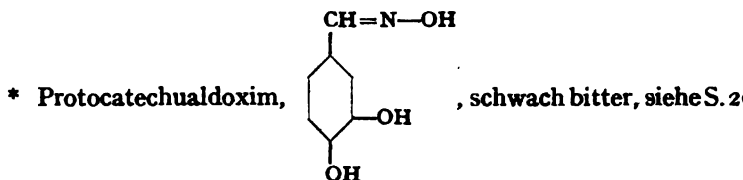
im Brenzcatechin wie im Pyrogallol (S. 283) dürfte die
Anstellung der Hydroxyle die Ursache des bitteren
Geschmacks sein.



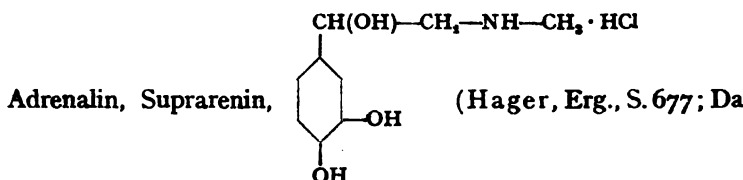
patent, D.R.P. 207 544, Kl. 12, 14. April 1908). Wismutsalz: ge-
schmacklos.



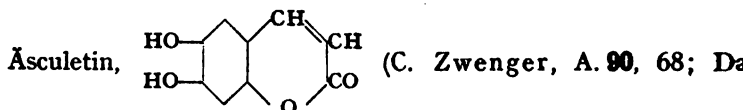
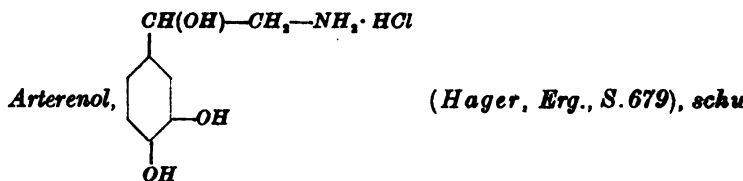
& Co., Hamburg, D.R.P. 162 822, Kl. 12o, 30. Oktober 1903; D.R. 166 358, Kl. 12o, 11. März 1904), nicht süß.



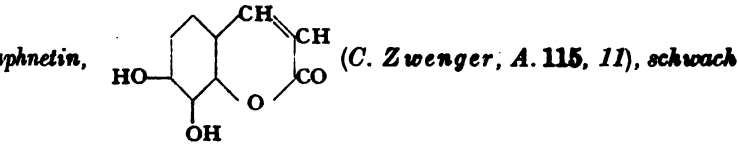
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. D.R.P. 152 814, Kl. 12q, 15. August 1903), bitter und anästhesierend. Darstellung aus Chloracetobrenzcatechin und Äthylamin.



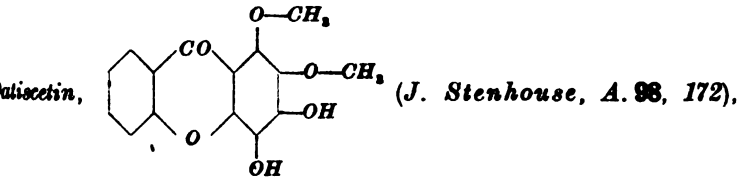
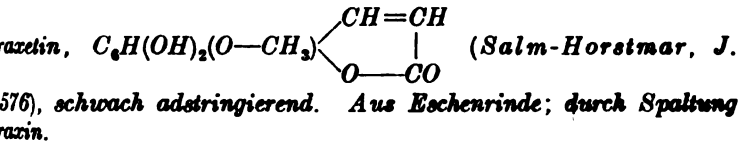
O. v. Fürth, M. 24, 261; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D.R.P. 157 300, Kl. 12q, 25. Dezember 1903), bitter und anästhesierend. 1. Darstellung aus Nebennieren. 2. Chloracetobrenzcatechin wird in Methylaminoacetobrenzcatechin übergeführt und letzteres mit Aluminiumamalgam reduziert.



L. Gattermann und M. Köbner, B. 32, 287), bitter, etwas kratzend. 1. Durch Spaltung von Äsculin. 2. Durch Kondensation von Catecholaldehyd mit Essigsäure.

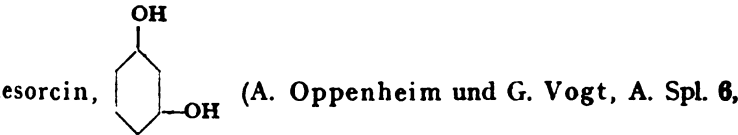


gierend. Durch Spaltung von Daphnin.



acklos. Durch Spaltung von Datisicin.

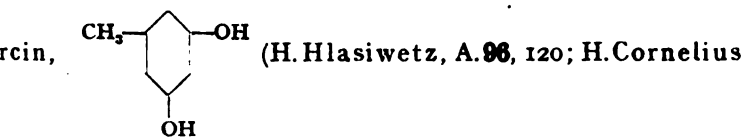
Hyroguajacin, $C_{19}H_{22}O_3$ (H. Hlasiwetz, A. 106, 382; 119, 277), acklos.



Degener, J. pr. N.F. 20, 319), sehr süß. Man erhitzt 60 kg Disulfonsaures Natron mit 150 kg Natronhydrat 8—9 Stunden 50°, löst in 500 l Wasser, säuert an und äthert aus usw.

Chlorresorcin, $C_6H_3(OH)_2$ (G. Reinhard, J. pr. N.F. 17, 321), und aromatisch.

Jodresorcin, $JC_6H_3(OH)_2$ (Darst. J. Stenhouse, A. 171, 311), Eine Lösung von Resorcin und Jod in Äther wird mit Bleioxyd färbt.

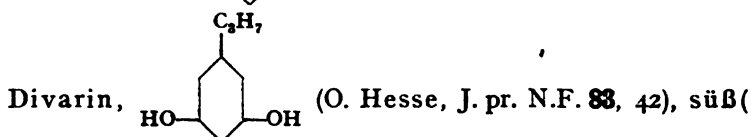
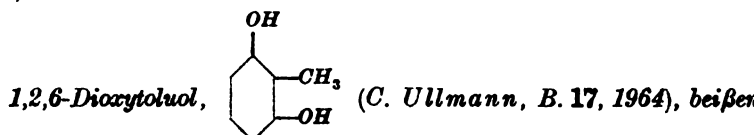


v. Pechmann, B. 19, 1451; Darst. G. Vogt und Henninger, 21, 373; A. Winther, Biebrich a. Rh., D.R.P. 20 713, Kl. 12, (über 1881), süß, adstringierend. 1. Toluol wird mit konzentrierter Schwefelsäure in die Disulfonsäure, oder Chlor-(Brom-)toluol in die Monosulfonsäure übergeführt. Man stellt in üblicher Weise die Natriumsalze dar und erhitzt diese trocken mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser der Pottasche frei oder unter Druck auf 280—300°. 2. Man reduziert Nitro-toluol zu m-Nitro-m-toluidin, ersetzt das NH_2 durch

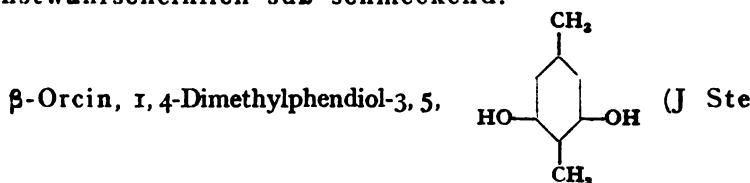
OH, reduziert wiederum und tauscht auch die zweite Aminogruppe durch Hydroxyl aus.

Jodorcin, $JC_6H_2(CH_3)(OH)_2$ (J. Stenhouse, A. 171, 310). „... ist gänzlich frei von dem das reine Orcin charakterisierenden adstringierenden Geschmack.“ Man behandelt eine ätherische Lösung von J und Orcin mit Bleioxyd.

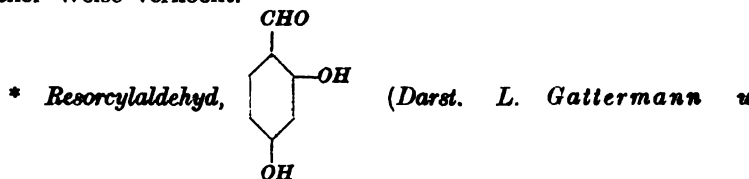
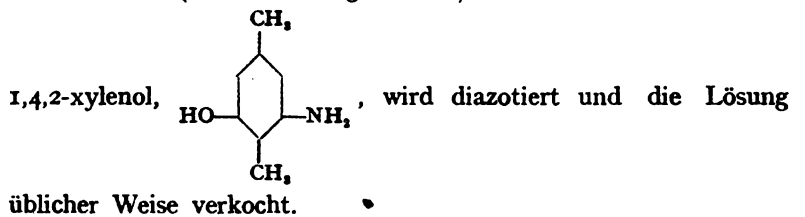
β -Isoorcine, Kresorcine (?), $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (C. Senhofer, A. 161, 131, 134). „Es schmeckt schwach süß, aber nicht ekelregend.“ 1, 2-Toluoldisulfonsäure, erhalten aus Toluol mit Phosphorsäure-Schwefelsäure, wird mit Natron verschmolzen.



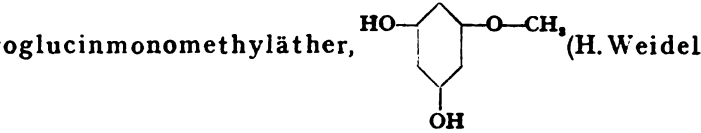
Der Geschmack ist nicht angegeben; doch wurde die Substanz anfänglich für Orcin gehalten, das man durch den Geschmack zu charakterisieren pflegt; sie ist also höchstwahrscheinlich süß schmeckend.



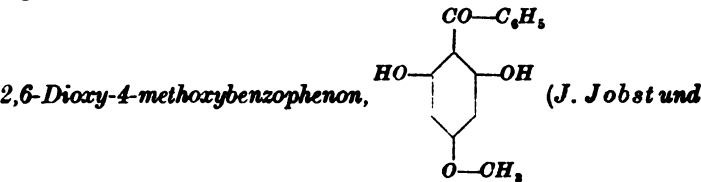
house, A. 68, 106; derselbe und C. E. Groves, A. 203, 287; St. v. Kostenecki, B. 19, 2321), schwach süß. 1. Man kocht Pikroerythrin oder Barbatinsäure (aus Flechten gewonnen) mit Kalkwasser. 2. 6-Amin



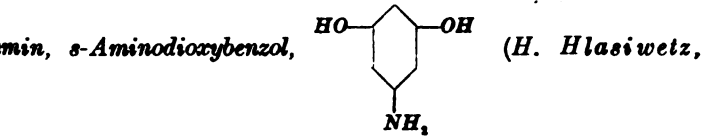
er, B. 32, 278), nicht süß. Man kondensiert Resorcin in Lösung mit Blausäure (mittels HCl-Gas) und kocht das aus-Aldimid-chlorhydrat mit Wasser.



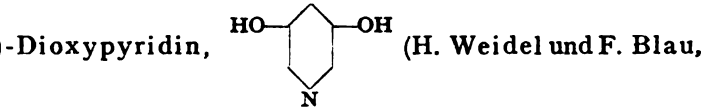
ollak, M. 21, 22), intensiv süß. Man schüttelt 30 g n mit 150—200 ccm methylalkoholischer Salzsäure bis . Nach 1½—2 Tagen verdünnt man mit Eiswasser, macht che schwach alkalisch, destilliert einen Teil der Flüssigkeit n ab und äthert oftmals aus. Der Ätherrückstand wird in Benzol gelöst und der Methyläther durch Wasser der Benzol- zogen. Die Substanz wird im Vakuum destilliert.



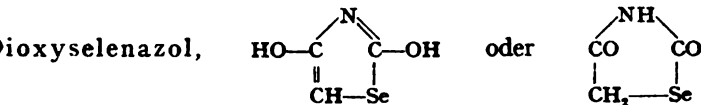
. A. 199, 17; Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., . M., D.R.P. 104 362, Kl. 12, 14. Juni 1898), kratzend us Cotorinde.



2; J. Pollak, M. 14, 421), schwach adstringierend. Aus n und Ammoniak.



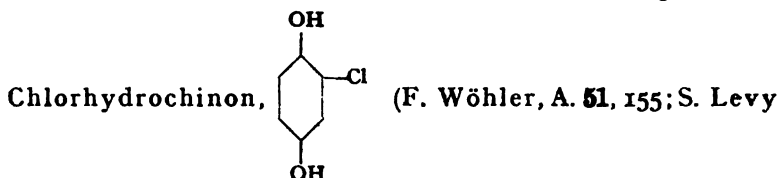
, süß, hinterher brennend. 3,5-Dibrompyridin wird mit hylat 48 Stunden auf 150° und das entstandene Diäthoxy- it der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure 48 Stunden im auf 120° erhitzt. Man verjagt Äthyljodid und die meiste toffsäure durch einen Dampfstrom, neutralisiert mit Calcium- n der Kälte und äthert aus.



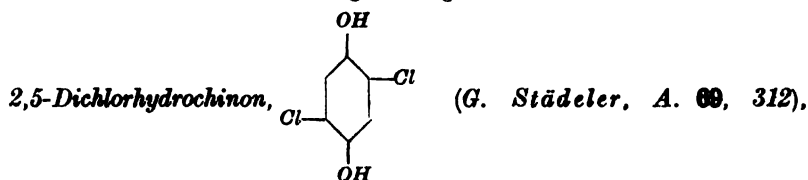
ann, A. 250, 313), schwach süßlich, kaum säuerlich. Man

erwärmt berechnete Mengen Chloressigsäure und Selenharnstoff mit wenig Wasser und kocht dann die etwas verdünnte Lösung eine Stunde. Dann konzentriert man usw. Siehe S. 530.

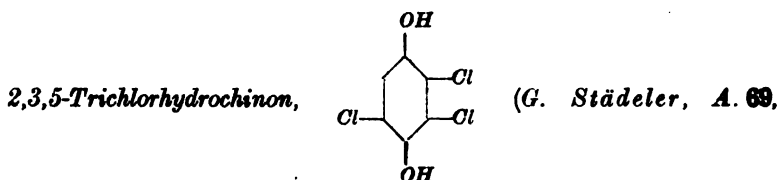
Hydrochinon, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (F. Wöhler, A. **51**, 151; R. Nietzki, A. **215**, 127; B. **19**, 1468), süß. Man oxydiert Anilin in schwefelsaurer Lösung unter starker Abkühlung mit Natriumbichromat zu Chinon und reduziert letzteres mit schwefeliger Säure.



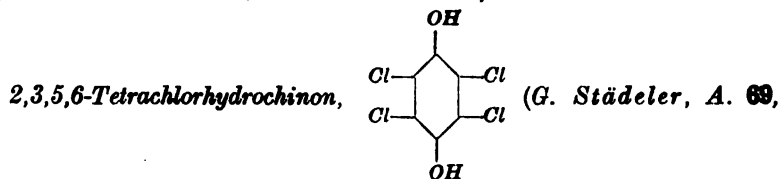
und G. Schultz, A. **210**, 138), süßlich *und zugleich brennend*. Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung von Chinon in Chloroform, bis der zuerst entstehende Niederschlag weiß geworden ist.



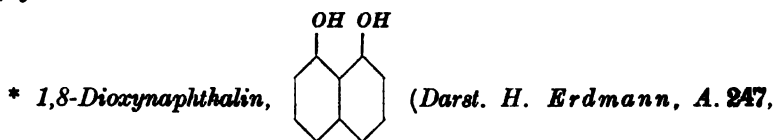
brennend aromatisch.



321), *brennend aromatisch, namentlich beim Befeuchten mit etwas Alkohol.*



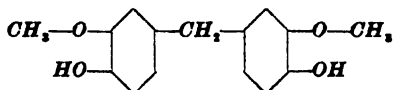
328), *geschmacklos.*



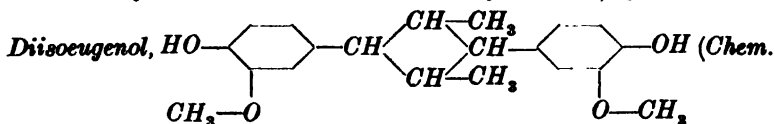
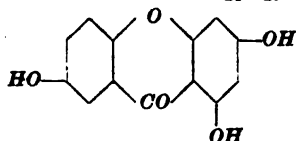
357), *nachhaltig beißend.*

Dioxythiophen, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{OH})_2$ (M. Lanfry, C. r. **153**, 73), *brennend.*

Methylenbiquajacol, Geoform,



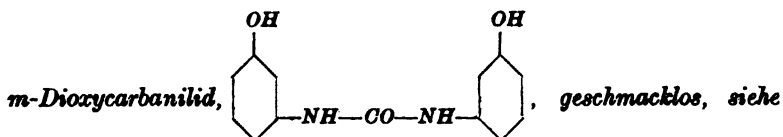
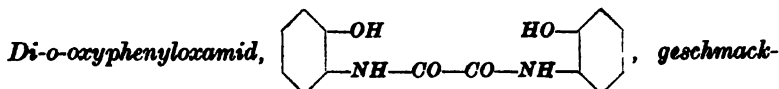
(G. F. Henning, P. C. H. 39, 508; Pharm. Ztg. 44, 889), geschmacklos.

Gentisin, C₁₄H₁₀O₅, Methyläther von 1,3,7-Trioxyzanthon

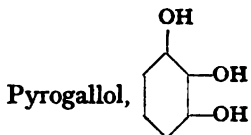
(M. Baumert, A. 62, 109; A. Kromayer, J. 1862, 483), nicht bitter (B); geschmacklos (K). Spaltungsprodukte: Phloroglucin und Oxysalicylsäure.

* Dioxydiphenylsulfon, C₁₂H₁₀SO₄ (R. Hefemann, J. 1885, 1591), erst stark bitter, dann sehr schwach süß. Darstellung aus Diaminosulfobenzid mit salpetriger Säure.

Phenol aus Phenanthrendisulfosäure (Eug. Fischer, B. 13, 314), kratzend süß.



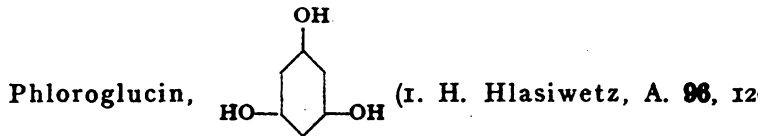
3. Phenole mit 3 Hydroxylgruppen.



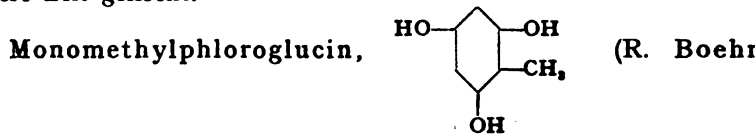
(H. Braconnot, A. 1, 27; Darst. V. de

Luynes und G. Esperandieu, C. r. 61, 487; A. 138, 60), bitter. Man erhitzt 1 Teil Gallussäure mit 3 Teilen Wasser im Autoclaven auf 190—200°.

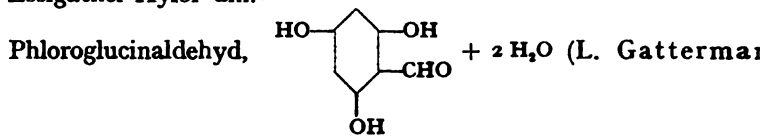
Der Geschmack von 4-Nitropyrogallol (A. Einhorn, J. Cobliner und H. Pfeiffer, B. 37, 114), ist nicht bekannt.



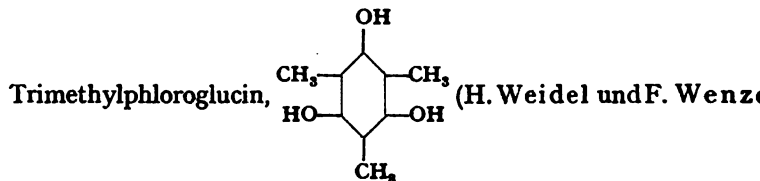
L. Barth und J. Schreder, B. 12, 503; W. Will, B. 18, 1323; 2. Farberfabrik L. Cassella & Co., Mainkur, D.R.P. 102 358, Kl. 12, 28. Dezemb. 1897), süß. 1. Man schmilzt Resorcin mit 6 Teilen Ätznatron und wenig Wasser, bis das Schäumen nachgelassen hat und die Masse hellbraun geworden ist. Man löst sie in Wasser, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure und äthert das Filtrat aus. Die Reinigung des Phloroglucins erfolgt über die Phloroglucincarbonsäure, die mit Kaliumbicarbonat erhalten und durch Kochen mit Wasser zerlegt wird. 2. s-Triaminobenzol-chlorhydrat wird mit Wasser im Wasserstoffstrom längere Zeit gekocht.



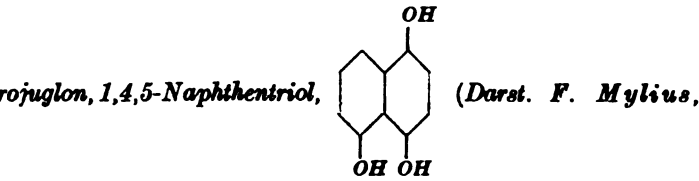
A. 302, 177; H. Weidel, M. 19, 223; L. Cassella & Co., Mainkur, D.R.P. 103 683, Kl. 12, 21. Mai 1898), süß (B.); süßlich, hinterher stark bitter (W.). Man kocht Triaminotoluol-chlorhydrat 30 Stunden mit Wasser, destilliert die Flüssigkeit ab und extrahiert das Methylenchlorid mit Amylalkohol, den man darauf mit Wasserdampf entfernt, Verunreinigungen fällt man mit Bleiessig aus. Das Filtrat wird entbleit und dann im Vakuum eingedampft. Man krystallisiert es aus Essigäther-Xylol um.



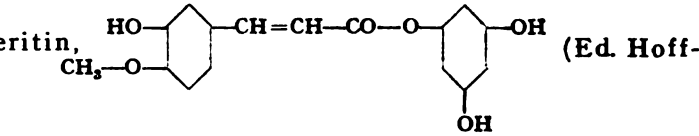
und M. Köbner, B. 32, 280). „Zum Unterschiede vom Phloroglucin schmeckt seine wässrige Lösung nicht süß, sondern etwas bitter. Man kondensiert Phloroglucin in ätherischer Lösung mittels HCl-Gas mit Blausäure und zersetzt das gebildete Aldimid-chlorhydrat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.



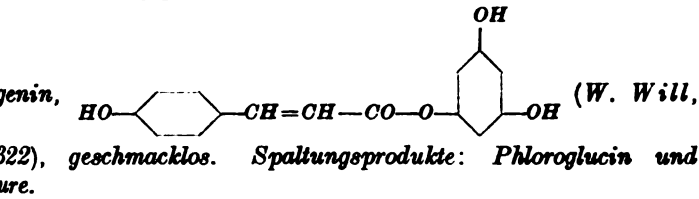
M. 19, 249; L. Cassella & Co., Mainkur, D.R.P. 103 683 Kl. 12, 21. Mai 1898), schwach bitter. s-Triaminotoluol wird mit Wasser im Kohlendioxidstrom gekocht.



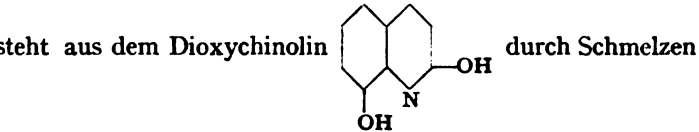
), unerträglich brennend.



9, 687; F. Tiemann und W. Will, B. 14, 951), süß. Desperidin werden mit 200—250 Teilen eines 2 % Schwefelhaltenden Gemisches gleicher Volume Alkohol und Wasser auf 115—120° erhitzt. Man verdünnt dann mit Wasser rt. Spaltungsprodukte: Phloroglucin und Isoferulasäure.

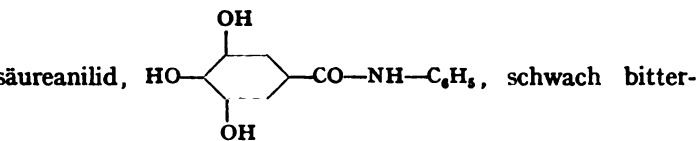


Substanz ist mit der vorangehenden nahe verwandt. Um so auffallender ist ihre Geschmacklosigkeit. Dyoxychinolin, C₉H₇O₂N (J. Diamant, M. 16, 768), intensiv nach das Chlorhydrat C₉H₇O₂N · HCl + 2 H₂O schmeckt



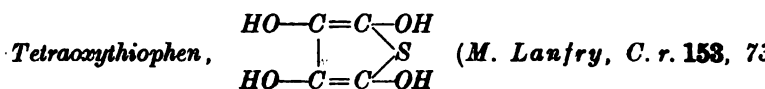
bei 360—380° (S. 509).

Chinolinverbindungen schmecken im allgemeinen bitter für alle Basen. Die 3 Hydroxylgruppen vermögen durch ihre dulcigene Kraft die Bitterkeit des Chinolins zu verdecken.

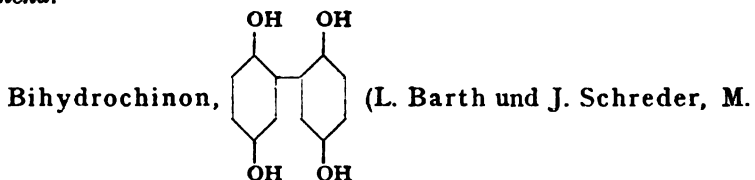


S. 664.

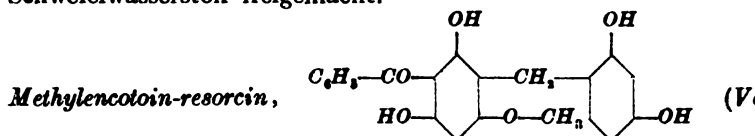
4. Phenole mit 4 und 5 Hydroxylgruppen.



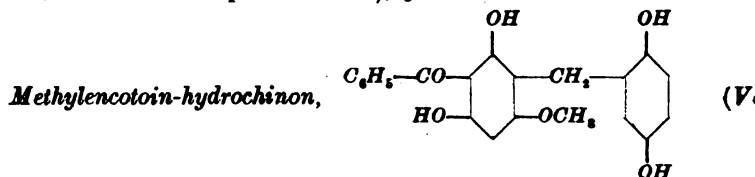
brennend.



589, 600; W. J. Hale und Ch. A. Robertson, Am. 39, 680, 69, stark und rein süß. Man verschmilzt Hydrochinon mit überschüssiger Ätznatron und trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein. Man äthert aus, fällt Verunreinigungen mit Bleiacetat und schließlich das Bihydrochinon mit Bleiessig. Aus der Bleiverbindung wird mit Schwefelwasserstoff freigemacht.

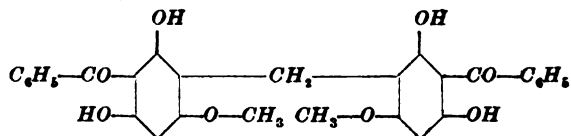


einige Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R. 104 903, Kl. 12, 16. September 1898), geschmacklos.

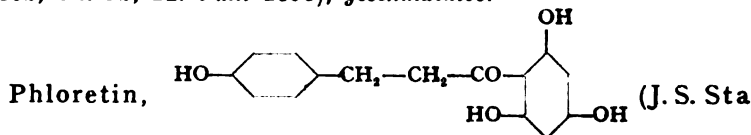


einige Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R. 104 903, Kl. 12, 16. September 1898), geschmacklos.

Methylendicotoin, Fortoin,



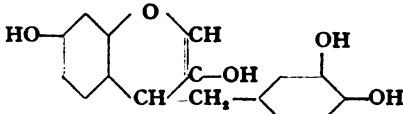
(Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R. 104 362, Kl. 12, 14. Juni 1898), geschmacklos.



A. 30, 201; H. Schiff, A. 172, 357). „Von zuckrigem Geschmack

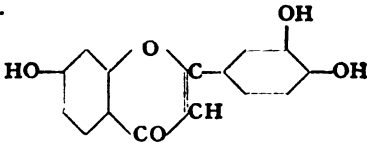
Die Auflösungen haben einen sehr deutlichen süßen Geschmack. 24 g Phloridzin werden in 140 g fast kochendem Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 g 20proz. Schwefelsäure und erhitzt die Lösung nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtriert man das Filtrat ab. Spaltungsprodukte: Phloroglucin und p-Hydroresorcin.

Phloridzin, (C. Liebermann



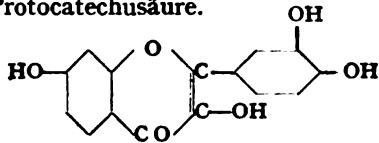
Burg, B. 9, 1883; F. PreiBer, A. 52, 369), süß (L. und B.); charakteristisch mit leicht bitterem Nachgeschmack (Pr.). Die Krusten, die aus käuflichem Brasilienholzextrakt (von Fernambukholz, *Caesalpinia echinata* Lam.) ausscheiden, werden in kochendem, mit 20proz. Alkohol versetztem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub aufgelöst. Spaltungsprodukte: Resorcin und Protocatechusäure.

Phloroglucin, (F. PreiBer, A. 52,



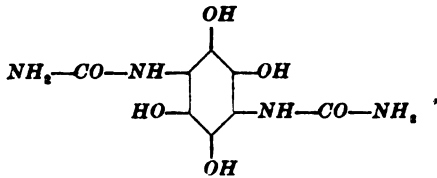
Moldenhauer, A. 100, 186; Darst. A. G. Perkin und W. B. Smith, Soc. 77, 1314), süßlich mit leicht bitterem Nachgeschmack (Pr.); schwach bitterlich *adstringierend* (M.). Darstellung aus dem Extrakt (von *Reseda luteola*). Spaltungsprodukte: Phloroglucin und Protocatechusäure.

Phloroglucin, (?) (J. Schmid, B. 19,



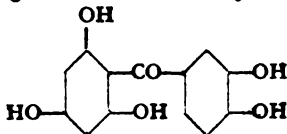
Die alkoholische Lösung, mit Wasser gefällt, zeigt einen bitteren Geschmack. Aus Fisetholz (Perrückenbaum, *Rhus typhina* L.). Spaltungsprodukte: Resorcin und Protocatechusäure.

Amminotetroxybenzol

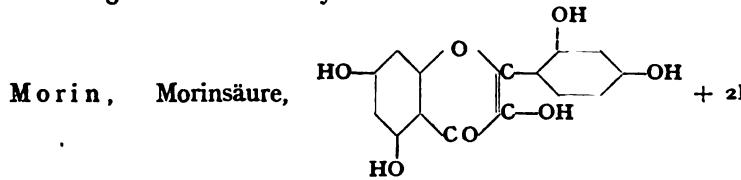


Phloroglucin, siehe S. 695.

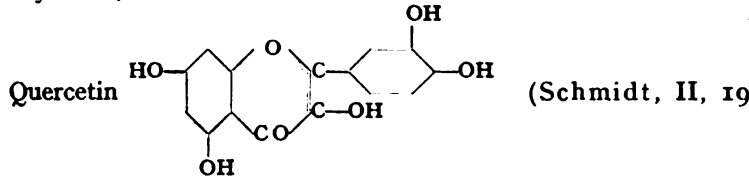
Phloroglucin, Moringersäure, Pentaoxybenzophenon,



(R. Wagner, J. 1850, 530; H. Hlasiwetz und L. Pfaundler, A. 127, 352; R. Benedikt, A. 185, 114) süßlich *adstringierend*. Gelbholz (*Morus tinctoria* L = *Maclura aurantiaca* Nutt.). Die Filtrate vom Morinniederschlag werden mit Salzsäure zerlegt. Die Bodensätze, die sich bei der Darstellung von Gelbholzextrakt bilden, oder die Lagerungen, die sich inmitten der Gelbholzblöcke finden, werden in salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert.

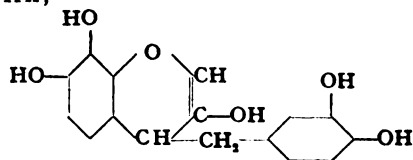


(Fehling, III, 353; F. Preißer, A. 52, 381; H. Hlasiwetz und L. Pfaundler, A. 127, 352; R. Benedikt und K. Hazura, M. 167), schwach bitter (F.); süßlich bitter (Pr.). Geraspeltetes Gelbholz (*Morus tinctoria* L = *Maclura aurantiaca* Nutt.) wird 2—3 mal mit Wasser ausgekocht. Die Auszüge dampft man bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes ein. Der ausgeschiedene, aus Morin und Morinkalk bestehende Niederschlag wird mit heißer Salzsäure behandelt. Dann löst man ihn in warmem Alkohol und versetzt mit Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Volumen Wasser. Spaltungsprodukte: Phloroglucin, Resorcyssäure, Resorcin.



L. Rigaud, A. 90, 294; Darst. A. G. Perkin, Soc. 67, 66, bitter (Sch.); *geschmacklos* (R.). Quercitronrinde wird mit Kochsalzlösung gewaschen und dann mit verdünntem Ammoniak extrahiert. Der Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Filtrat ansäuern und kochen. Spaltungsprodukte: Phloroglucin und Procatechusäure.

Hämatoxylin,



(O. L. Erdmann, A. 44, 293; J. pr. 26, 193; C. Liebermann und O. Burg, B. 9, 1883; O. Hesse, A. 109, 332), süß (L. und B.). Schmeckt intensiv süßholzartig, lang im Munde anhaltend, ohne Beimischung von adstringierendem und bitterem Geschmack" (E.). Pulverter und mit Sand gemischter Blauholzextrakt (Campecheholz)

lon campechianum) wird 12—15 mal mit wasserhaltigem niert. Die Lösung wird abdestilliert und der Rückstand mit setzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser z von etwas Ammonbisulfit umkrystallisiert. Spaltungs- yrogallol.

n, $CH_3-O-C_6H_5(OH)-C_{13}H_8O_3(OH)_5 + 5 H_2O$ (J. Sten- 1851, 570), geschmacklos. Aus *Spartium Scoparium* L. tinsäurephloroglucid, $C_{33}H_{32}O_{14}$ (H. Hlasiwetz,), anfangs herb, später süßlich. Man erhitzt Phloroglucin insäure 6 Stunden auf 170—180°.

re sehr wünschenswert, den Geschmack möglichst vieler zustellen, um an einem verhältnismäßig einfachen Material der Konstitution kennen zu lernen. Sehr wichtig ist es, ang bestimmter Gruppen (NO_2 , CH_3 , CHO , $COCH_3$, CO_2H) Halogene eingehend zu studieren, zumal bei mehrwertigen Nitrophenole, Nitroaminophenole, Polyoxydiphenyläther. enone (Cf. z. B. E. Noelting und A. Meyer, B. 30, 2591), flavon- und Xanthonphenole bieten einen dankbaren Unter- ff.

bekannt ist der Geschmack des Aminoacetobrenzcatechins vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., 532, Kl. 12q, 29. September 1903) und des zugehörigen Alkohols. ma, D.R.P. 157 300, Kl. 12q, 25. Dezember 1903), des wenzcatechins (dieselbe Firma D.R.P. 195 184, Kl. 12q, 2. Mai Di- und Trioxydiphenylsulfonen (O. Hinsberg und A. Him- B. 29, 2025), von Di- und Trioxyppyridinen (cf. z. B. S. Ruhe- e. 63, 259; H. N. Stokes und H. v. Pechmann, B. 19, polyoxynaphthylphenyläthern (S. Blumenfeld und P. Fried- 30, 2563) und zahllosen anderen Phenolen.

V. Oxime.

(Trolsäuren, Amidoxime, Hydroxamsäuren.)

ime ähneln in manchen Eigenschaften den Phenolen. Der der in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit ist, ist nicht prüft worden. Das Kapitel ist infolgedessen nur wenig um- Von einer Anzahl Verbindungen habe ich selbst zuerst den festgestellt.

Darstellung der Oxime.

bequemsten erhält man Oxime, wenn man den Aldehyd eton in der 3—4fachen Menge 90proz. Alkohol löst und mit als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und arbonat einige Zeit in gelinder Wärme stehen läßt. Dann ktion beendet und das Oxim kann durch Wasserzusatz aus-

gefällt und, wenn es leicht löslich ist, ausgeäthert werden. Das Verfahren führt bei aromatischen Aldehyden und Ketonen fast immer zum Ziel. Manchmal ist es zweckmäßig, bei Gegenwart von wässriger Natronlauge zu arbeiten.

2. In einigen Fällen geht man von Substanzen mit reaktionsfähigen Methylengruppen aus und führt mittels Amylnitrits bei Gegenwart von eitelalkoholischem Natron die NOH-Gruppe ein (siehe Nitrosoacetophenon, S. 295).

Zur Gewinnung von Amidoximen versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat mit der äquivalenten Menge wässriger Sodalösung, gibt (1 Mol.) Nitril und ev. so viel Wasser hinzu, daß eine klare Lösung entsteht, und erhitzt ca. 6 Stunden unter Druck auf 80—90°.

Bei aromatischen Oximen ist süßer Geschmack durchaus vorherrschend, soweit sie überhaupt schmeckend sind. Viele äußern eine Ätzwirkung wie die Phenole.

Homologie des Geschmacks beobachtet man am Acetophenonoxim und Propiophenonoxim.

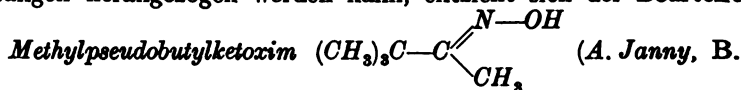
Die Nitrogruppe äußert ihren verbitternden Einfluß auf intensiv süße Piperonaloxim.

Der Einfluß der Isomerie ist beträchtlich: Dioxyacetone schmeckt süßlich im Gegensatz zu dem bitteren Glyceroseoxim. *o*-*p*-Nitrobenzaloxim sind süß, die *m*-Verbindung nicht. *o*-Anisaldoxim schmeckt süß, *p*-Anisaldoxim nicht.

Sehr wesentliche Bedeutung scheint die stereochemische Anordnung der Atomgruppen zu haben. **Im Gegensatz zu den süßschmeckenden Antiverbindungen scheinen die Synverbindungen geschmacklos zu sein.** Doch sind bislang nur 2 Beispiele, das *p*-Nitrobenzaldoxim und *p*-Anisaldoxim, bekannt. Von den beiden stereoisomeren Diacetylbenzaloximen ist nur der Geschmack des einen angegeben.

Nitrolsäuren schmecken süß, wie schon S. 144 erörtert worden. **Amidoxime schwach bitter.**

Das Kapitel weist viele Unstimmigkeiten auf. Während Acetophenonoxim süß schmeckt, fehlt dieser Geschmack den analog gebauten Verbindungen *p*-Methoxyacetophenonoxim, *p*-Aminoacetophenonoxim und dem Acetothienonoxim. Piperonaloxim ist süß, während so mancher stehende Substanzen wie Vanillinoxim und Veratrylaloxim geschmacklos sind. Wie weit Mangel an Löslichkeit zur Erklärung dieser Beobachtungen herangezogen werden kann, entzieht sich der Beurteilung.



2780), *campferartig*. Darstellung aus Pinakolin und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung.

Glyceroseoxim, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (A. W. C. Neuberg, B. 33, 3105), bitter. In eine aus 7,7 g Hydroxylamin

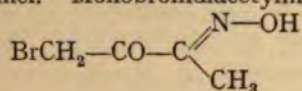
hydrat bereitete alkoholische Hydroxylaminlösung trägt man
 se ein, löst durch gelindes Erwärmen, läßt 2 Tage stehen
 im Vakuum über Schwefelsäure und später über Phosphor-
 id bei 75° ein.

acetonoxim, $\begin{array}{l} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{N}-\text{OH}$ (O. Piloty, B. 30,

be und O. Ruff, B. 30, 1662), süßlich. Man schüttelt
 lische Lösung von tert. Isobutylglyceryl- β -hydroxylamin
 mit Quecksilberoxyd. Filtrat im Vakuum eindampfen.

acetylmonoxim, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (O. Diels und

, B. 43, 1959, 1961). „Ihr Geschmack ist ziemlich bitter
 an Caramel.“ Monobromdiacetylmonoxim,



liumacetat zu dem Ester $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Dieser wird mit Barytwasser verseift.

seoxim, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5=\text{N}-\text{OH}$, schwach süß, siehe S. 243.

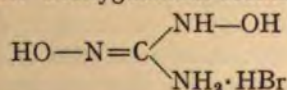
nitrosolsaures Kali, $\text{ON}-\text{CH}=\text{N}-\text{OK}$ (H. Wieland und
 B. 42, 4179). „Der Geschmack der Salzlösung ist außer-
 bitter, *zusammenziehend*.“ Man stellt aus Formamidoxim
 xylamin eine methylalkoholische Lösung von Form-oxym-
 $\text{O}-\text{NH}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ her und behandelt diese in kleinen
 vorsichtig mit alkoholischem Kali. Das zuerst ausfallende
 rid wird nach Zusatz von Äther beseitigt, bevor man das
 solsaure Kali ausfällt.

nitrolsäure, $\text{NO}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, süßlich, siehe S. 144.

lnitrolsäure, $\text{NO}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, süßlich, siehe S. 144.

methylnitrosolsaures Kali, $\text{NO}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{OK} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (H. Wieland,

, stark bitter. Dioxyguanidin-bromhydrat,



methylalkoholischer Lösung mit methylalkoholischem Kali

Geschmack des Dioximidoäthylencyanids

$$\begin{array}{c} \text{CN}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{CN}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$$

genus und R. Grützner, B. 42, 1938) ist nicht bekannt.

Dihydrobenzaldoxim, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$
 (Einhorn und A. Einhorn, B. 23, 2884), süß, *aber unan-*
ges Anhydroekgonindibromid-bromhydrat wird durch Behand-
lung mit einer warmen Natriumcarbonatlösung Dihydrobenzaldehyd
erhalten. Man trägt den Aldehyd in überschüssige 25proz. Natron-
hydratlösung und fügt Hydroxylamin-chlorhydrat hinzu. Dann fällt man
es mit Kohlensäure aus, äthert es aus und extrahiert es mit
Äther aus dem Verdampfungsrückstand.
Geschmack der α -Verbindung wird leider nicht erwähnt.

o-Nitrobenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (S. Gabriel, B. 15,

1900). Eine Lösung von 7 g Hydroxylamin-chlorhydrat wird
 mit 10 g Soda neutralisiert. Dazu gibt man 15 g o-Nitrobenzal-
 dehyd und so viel Alkohol, daß die Mischung klar bleibt. Nach 24 Stun-
 den wird in üblicher Weise verarbeitet.
Geschmack der Syn-Verbindung (H. Goldschmidt und W. H.
Wolff, B. 28, 2101) wird nicht angegeben.

m-Nitrobenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (Darst. S. Gabriel, B. 15,

1900), süß. Darstellung analog der der Ortho-Verbindung.

anti-p-Nitrobenzaldoxim, $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (Darst.

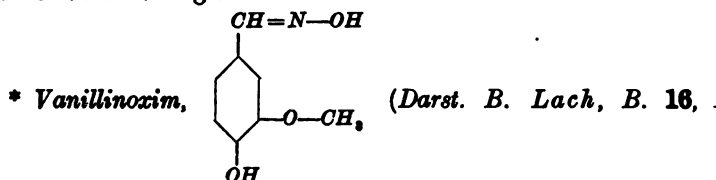
und M. Herzberg, B. 16, 2000), schwach süß. p-Nitro-
 benzaldehyd wird mit Hydroxylamin-chlorhydrat (1 Mol) und einer
 kleinen Menge Alkalilauge gelinde erwärmt. Dann konzentriert
 und durch Zugabe von Salzsäure das auskrystallisierte Alkalisalz mit Salzsäure um.

syn-p-Nitrobenzaldoxim, $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (Darst.

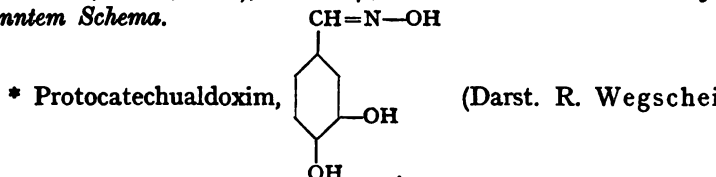
Goldschmidt und C. Kjellin, B. 24, 2550), geschmacklos. Das
 Oxim entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung
 des Aldehyds.

o-Nitrobenzaldoxim, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (Darst.

B. Lach, B. 16, 1785), *aromatisch, dann deutlich süß*. Darste- nach bekanntem Allgemeinverfahren.

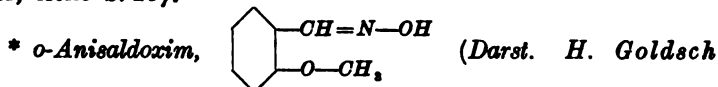


E. Marcus, B. 24, 3654), *nicht süß, schwach ätzend*. Darstellung bekanntem Schema.

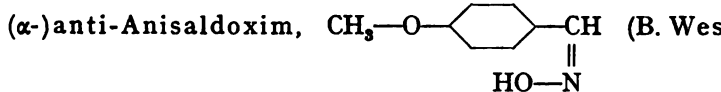


M. 17, 252), *schwach bitter*. 1 g Protocatechualdehyd, gelöst in 2 ccm Alkohol, bleibt mit 98 g Hydroxylamin-chlorhydrat, gelöst in 2 ccm Wasser 1 Tag stehen. Man isoliert die Substanz durch Ausfällen und behandelt sie nochmals mit Hydroxylamin bei Gegenwart von 5 g Wasser.

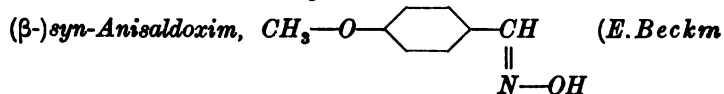
Auch Brenzcatechin selbst und viele seiner Derivate schmecken bitter, siehe S. 267.



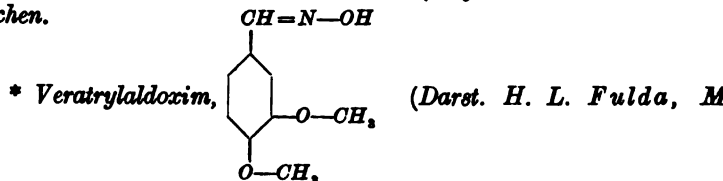
und H. W. Ernst, B. 23, 2740), *nicht süß*.



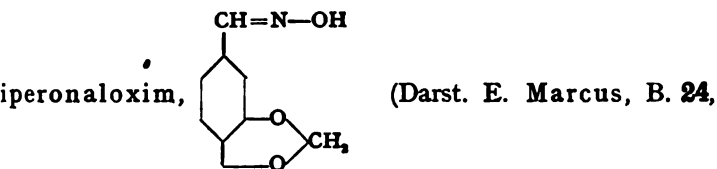
berger, B. 16, 2993; E. Beckmann, B. 23, 1687; H. Goldschmidt, B. 23, 2165), *intensiv süß*. Darstellung aus Anisaldehyd, Hydroxylamin-chlorhydrat und wässrigem Alkohol in bekannter Weise.



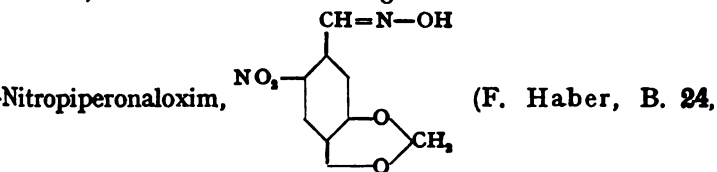
B. 23, 1688), *geschmacklos*. In die Äther- oder Benzollösung der α -Anisaldoximbindung wird HCl-Gas eingeleitet. Es fällt das Chlorhydrat der β -Anisaldoximbindung aus. Das Oxim wird mit Soda freigemacht und mit Benzol gewaschen.



913), *ätzend, nicht süß*.



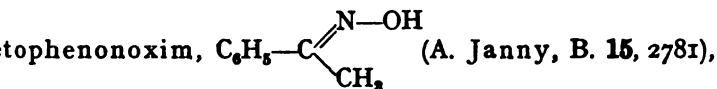
stark süß, nicht ätzend. Darstellung in bekannter Weise.



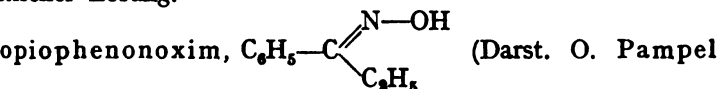
schwach bitter.

Es wäre wichtig, den Geschmack des Aminopiperonaloxims (F. Haber, B. 25) kennen zu lernen. Es dürfte süß schmecken (siehe S. 107).

Acetophenonoxim, $C_6H_5-CO-CH=N-OH$ (L. Claisen, B. 20, 655; L. Claisen und O. Manasse, B. 20, 2194), süß und nicht ätzend. Zu einer kalt gehaltenen Lösung von 1 Teil Natrium in 10 Teilen Ätheralkohol fügt man Acetophenon (1 Mol) und Amylnitrit (1 Mol) hinzu. Das nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Natriumsalz wird durch verdünnter Essigsäure zerlegt.



stark brennend. Darstellung aus Acetophenon und Hydroxylamin in ätherischer Lösung.



und G. Schmidt, B. 19, 2896), brennend süß, ätzend. Darstellung be-

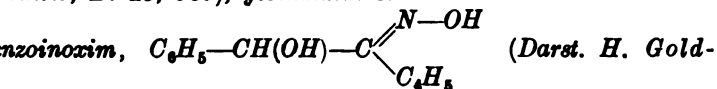


(A. Peter, B. 17, 2644), geschmacklos.

Es wäre interessant, den Geschmack von Acetocumaronoxim

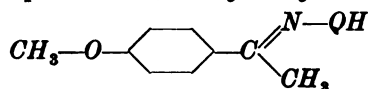


Diphenylphenonoxim, Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2C=N-OH$ (Darst. G. Mann, B. 19, 989), geschmacklos.



und N. Polanowska, B. 20, 492), geschmacklos

* *p*-Methoxyacetophenonoxim, Anisylmethylketoxim,

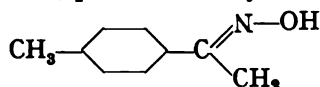


(Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

* *p*-Aminoacetophenonoxim, $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}$ (L

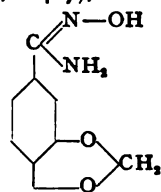
F. Münchmeyer, B. 20, 512), geschmacklos.

* *p*-Tolenylamidoxim, *p*-Homobenzenylamidoxim,



(Darst. L. H. Schubart, B. 19, 1487), schwach bitter.

* Piperonylamidoxim, (Darst. E. Mar



B. 24, 3657), aromatisch bitter mit schwach süßlichem geschmack. Darstellung aus Piperonylsäurenitril mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 60°.

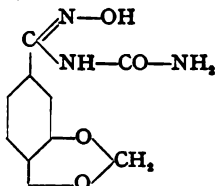
Die Substanz müßte nochmals in größerer Menge rein hergestellt gekostet werden.

Amygdalinamidoxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{-O-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{NH}_2)=\text{N-OH}$ (H. Sch

B. 32, 2699), kaum mehr bitter. Man läßt molekulare Menge Amygdalin, Soda und Hydroxylamin-chlorhydrat mit verdünntem Alkohol stehen.

* *p*-Tolenyluramidoxim, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{NH-CO-NH}_2)=\text{N-OH}$ (L

L. H. Schubart, B. 22, 2435), geschmacklos.



* Piperonyluramidoxim, (G. Cohn,

nicht publiziert), Spur bitter.

Die zahllosen Carbonsäuren, welche sauer schmecken, hier anzuführen, hätte wenig Wert. Denn im allgemeinen schmeckt jede Substanz, welche eine Carboxyl- (oder Sulfon-)gruppe enthält, mehr oder weniger sauer, sofern sie nur etwas wasserlöslich ist, und zwar meist um so stärker, je kleiner ihr Molekül ist. Der saure Geschmack ist eine Funktion des Carboxyls und somit von der Konstitution des Moleküls unabhängig¹⁾. Genauer gesprochen, ist er durch die Anwesenheit des Wasserstoffions bedingt.

Die eigentliche, von der Struktur abhängige, dem Gesamtmolekül zukommende und es charakterisierende Geschmacksqualität tritt oftmals schon bei den freien Säuren — neben dem sauren Geschmack, ihm vorangehend oder folgend — zu Tage. So schmeckt z. B. Salicylsäure süß und sauer, Phenoxacetsäure und viele Pyridincarbonsäuren bitter und sauer, viele Oxysäuren „adstringierend“ und sauer. Meist ist es aber notwendig und stets zweckmäßig, den Einfluß der Carboxylgruppe auf den Geschmack durch Neutralisation mit Soda auszuschalten. Der Eigengeschmack von CO_2 ist bei höher molekularen Verbindungen sehr gering und wird von dem charakteristischen Geschmack übertönt so daß er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann²⁾. Bei den niedrigst molekularen Säuren führt CO_2Na oftmals zu salzigem, vielfach nuanciertem Geschmack.

Es ist klar, daß Schwermetalle den Geschmack der Säuren aufs stärkste beeinflussen müssen, ja unter Umständen den Eigengeschmack völlig zurückdrängen und verdecken können. Sehr häufig verursachen Schwermetalle „metallischen“ und adstringierenden Geschmack, und zwar gleichermaßen bei Carbon- wie bei Sulfonsäuren, namentlich Silber, Blei, und Quecksilber. Aluminium-, Beryll-, Blei-, Cadmium- und Eisensalze schmecken häufig süß, Magnesiumsalze stets bitter. So findet sich Süßgeschmack bei:

Aluminiumformiat, -acetat, -isovalerianat und -tartrat;
Berylliumisovalerianat und -oxalat;
Bleiformiat, -acetat, -propionat und -isovalerianat;

¹⁾ Natürlich gibt es auch viele Substanzen, deren saurer Charakter nicht durch CO_2H und SO_3H , sondern durch andere negative Gruppen hervorgerufen wird. Beispiele: Ferrocyanwasserstoffsäure, Cobaltferrocyanwasserstoffsäure, Isosulfaminwasserstoffsäure, Cobaltcyanwasserstoffsäure, Isosulfaminwasserstoffsäure, Knallsäure, Nitrosäuren, Isonitrosomalonaldehyd, Tetrazotsäure, Orotsäure, Barbitursäure, Trichlortriketopentamethylen, Nitroxychinon, o-Benzoesäuresulfonid, Methyläthylmaleinimid usw. Gemeinsam allen diesen Körpern nur das Kation, der Wasserstoff.

²⁾ Bei Carbon- (und Sulfonsäuren) ist also der Geschmack der Säure von dem des Salzes im allgemeinen verschieden. Nur das Salz gibt den charakteristischen Geschmack der Substanz. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen organischen Verbindungen, deren Acidität durch eine Hydroxyl- oder Imidogruppe bedingt ist. Als Beispiele dienen das bittere Trinitrophenol und das süßliche Saccharin. Bei beiden ist die Qualität des Geschmacks der Salze völlig gleich. Sie wird nur der Löslichkeitsänderung entsprechend in ihrer Intensität beeinflusst (Conf. J. H. Kastle, Am. 20, 467; R. de Roode, ibid. 13, 227.)

dmiumformiat, -salicylat und -picolinat; senformiat, -isovalerianat, -lactat, -acetat, -citrat und Eisenoxalat. Das Metall kann in der Oxydul- wie in der Oxydstufe vorkommen.

nk-, Zirkon- und Kobaltisovalerianat, Nickellactat, Kaliumoxalat, Oxalantarat.

ter schmecken: Magnesiumlactat, -citrat und -salicylat (süß). Das letztgenannte Salz zeigt in eigenartiger Weise den Geschmack, der aus dem Zusammenwirken zweier verschiedenen Geschmacksarten, der bitterschmeckenden Base und der süßschmeckenden Säure, resultiert.

metallisch schmecken: Silber- und Quecksilberacetat, diglykolamid-Zink, adstringierend metallisch: Zinklactat.

Die Anhydridbildung ist von einschneidender Bedeutung für den Geschmack. Es ist klar, daß Anhydride, wie z. B. Brenzweinsäure- und Phenoxacetsäureanhydrid, nicht mehr sauer schmecken. Da es nur sehr wenig schmeckende Anhydride gibt, so lohnt es sich in einem besonderen Kapitel unterzubringen. Sie werden in diesem Kapitel nebenbei behandelt. Sehr auffallend ist der intensiv süße Geschmack einer Reihe von Anhydriden, nämlich des Brenzweinsäureanhydrids, des Pyrocinchonsäure- und Methylmaleinsäureanhydrids (S. 305). Diese Körper enthalten kein Hydroxyl, ja überhaupt kein reaktionsfähiges Wasserstoffatom und sind zum Teil als Säuren gar nicht existenzfähig. Auf ihre Eigenschaften mit den entsprechenden Säureimiden (S. 678, 679) und mit dem Zink- (S. 708) sei auch an dieser Stelle ausdrücklich hingewiesen.

14. Die Anhydridbildung beruht auch die Bildung von Estersäuren (Estersäuren), wie die des Milchsäureanhydrids, der Digallussäure und Oxalantarat. Auch hier treten erhebliche, zum Teil ganz unvorhergesehene Geschmacksveränderungen ein. Denn der Fischerschen Gallussäure (S. 379) haftet ein süßer Geschmack an, der der Gallussäure selbst fehlt. Als Anhydridbildungen, an denen Säuren beteiligt sind, sind Ester und Lactone (S. 401), Imide (S. 678) und Sulfinide (S. 674), Peptide (S. 632, 671, 674), Diazipiperazine (S. 680) und Betaine (S. 680) aufzufassen.

Die Fülle der Carbonsäuren treten einige Gruppen heraus, die durch eine bestimmte Geschmacksqualität gekennzeichnet sind.

- oxycarbonsäuren schmecken süß**, siehe S. 234;
- macetsäuren schmecken süß**, siehe S. 313;
- aminosäuren schmecken süß**, siehe S. 575;
- aromatische o-Oxycarbonsäuren schmecken häufig süß**, siehe S. 368,
- aromatische m-Nitrobenzoësäure schmecken bitter**, siehe S. 161;
- aromatische naphthalincarbonsäuren schmecken bitter**, siehe S. 161;
- aromatische o-Ketocarbonsäuren schmecken bitter**, siehe S. 307;
- aromatische o-Ketocarbonsäuren zeigen alle Nuancen von bitter und umgekehrt, meist beide Qualitäten gleichzeitig**, siehe S. 316.

Hochmolekulare Halogenfettsäuren sind, weil unlöslich, geschmacklos (S. 302), polyhydroxylierte Estersäuren astringieren (S. 379).

Homologie des Geschmacks zeigt sich bei den Bleisalzen der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Isovaleriansäure, welche süß schmecken, beim Pyrocinchonsäure- und Methyläthylmaleinsäureanhydrid (süß), cf. auch S. 320.

Analogie des Geschmacks. Brenzweinsäureanhydrid ähnelt im Geschmack dem Pyrocinchonsäure- und Methyläthylmaleinsäureanhydrid. Sämtliche Diphensäure derivate schmecken bitter usw. siehe auch S. 307.

Isomere Verbindungen von verschiedenem Geschmack sind z. B. Angelicasäure und Dimethylacrylsäure, siehe ferner S. 310, 313, 314.

Der Einfluß der Stereoisomerie ist mehrfach zu konstatieren. Fumarsäure und Maleinsäure, desgleichen Mesaconsäure und Citraconsäure (S. 304) schmecken deutlich verschieden.

Verschiedene Säuren nehmen eine Sonderstellung ein: Buttersäure schmeckt als Kaliumsalz (S. 301) süß gleich vielen Butylverbindungen. Isovaleriansäure bildet nur süßschmeckende Salze (S. 301). Dibrommethyläthylelessigsäures Kalium (S. 302) schmeckt süß, Dimethylacrylsäure (S. 302) süßlich, zimtsaures Natron (S. 303) schwach süßlich.

Schließlich ist noch eine Geschmacksvergleicheung der 3 Ortho-Nitro- und Aminobenzoësäuren von hohem Interesse. Die drei Ortho-Verbindungen Salicylsäure, o-Nitrobenzoësäure und Anthranilsäure schmecken stark süß, m-Oxy- und m-Aminobenzoësäure noch süßlich und m-Nitrobenzoësäure, wenn auch schon bitter, hat doch meines Erachtens noch einen schwach süßen Vorgeschmack. Die 3 Paraverbindungen sind nicht mehr süß. p-Nitrobenzoësäure ist bitter. Die Ortho-Reihe ist also durch intensiven Süßgeschmack ausgezeichnet. In der m-Reihe findet man eine starke Abschwächung, in der Parareihe eine Vernichtung dieser Geschmacksqualität.

Die Beobachtungen über den Geschmack der Oximacetsäure (S. 313) rühren ausschließlich, die über den der Ketocarbonsäure (S. 316) zum wesentlichsten Teil von mir her.

Zahlreiche Säuren unbekannter Konstitution finden sich unter den Flechtenstoffen, die im letzten Kapitel (S. 761) behandelt werden.

1. Carbonsäuren allgemeiner Art.

Ameisensäure.

Natriumsalz $\text{HCO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, I, 372), *scharf, salzig-bitter*
Ammonsalz, $\text{HCO}_2 \cdot \text{NH}_4$ (Fehling, I, 370), frisch, etwas kratzen

Baryumsalz $(\text{HCO}_2)_2\text{Ba}$ (Fehling, I, 371), bitter;

Cadmiumsalz, $(\text{HCO}_2)_2\text{Cd} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, I, 371), süßlich
metallisch.

Quecksilberoxydulsalz, $(\text{HCO}_2)_2\text{Hg}_2$ (Fehling, I, 373), salzig
metallisch;

salz, $(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$ (Fehling, I, 371), süß und *metallisch ad-*
ad wie Bleizucker;

oxydsalz, $(\text{HCO}_2)_2\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Fehling, I, 371), *herbe*;

miniumsals, Alformin, $(\text{HCO}_2)_3\text{Al}_2$, (E. Merck, Geschäfts-
1906, 9), süßlich *adstringierend*.

Essigsäure.

iumsalz, $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 159), süßlich,
ig;

iumsalz, $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 160), bitter-

iumsalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 155), *herb*
ig;

iumsalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 152), *stechend*.

silberoxydsalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Hg}_2$ (Fehling, III, 161), *scharf*

silberoxydsalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Hg}$ (Fehling, III, 161), *scharf*

salz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 153), süß,
ig metallisch adstringierend;

salz, $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{Ag}$ (Fehling, III, 161), *scharf metallisch*;

salz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Fehling, III, 156), *metallisch*;

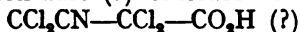
ersalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat.
iol., Physiol. Abt. 1904, 509), *herb und bitter*;

isches Aluminiumsalz, $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_4\text{Al}_2(\text{OH})_2$ (Hager, I,
arm. Ztg. 51, 546, 624), schwach süßlich-salzig, *etwas*
nd.

Propionsäure.

salz, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Pb}$ (Kolbe, I, 780), süß.

chlorcyanpropionsäure (?) Chlorazosuccinsäure,



guti, A. 56, 295), sehr bitter. Darstellung: Aus Perchlorbern-
äther und Ammoniakgas. Substanz ist in der Lauge des
äthamids enthalten.

ersäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CO}_2\text{H}$ (Fehling, II, 277), sauer und *brennend*.

iumsalz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CO}_2\text{K}$ (Kolbe, I, 851), süßlich.

reiche Butyl-derivate sind durch süßen Geschmack

chnet. Buttersäureäthyl- und -propylester (S. 426),

amid (S. 658), α - und β -Oxybutyronitril (S. 725, 726),

uttersäureanhydrid (S. 462), Isobutyrylformaldehyd

Isobutylyglyoxalindicarbonsäure (S. 625), tert. Iso-

kol- β -hydroxylamin (S. 199), tert. Isobutylyglyceryl-

oxylamin (S. 208), ferner Butylenglykol (S. 195), Isobu-

orhydrin (S. 134) und Butenylglycerin (S. 207).

orbuttersäure, $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (L. Henry, Bl. [2]

brennend.

eriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (J. Dumas und J. S. Staß,

, 148), sauer *stechend*. „Die Salze der Alkalien und al-

kalischen Erden besitzen einen entschieden süßen Geschmack.“

Natriumsalz, $C_4H_9-CO_2Na$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1904, 499), leicht bitterlich, manchen Personen gleichzeitig etwas süßlich;

Kaliumsalz, $C_4H_9-CO_2K$ (Kolbe, I, 871; cf. W. Sternberg, l. c. *schwach alkalisch*, dann süßlich (K.); nicht süß (St.);

Calciumsalz, $(C_4H_9-CO_2)_2Ca + 3H_2O$ (Kolbe, I, 872), süßlich

Baryumsalz, $(C_4H_9-CO_2)_2Ba$ (Kolbe, I, 872), *stechend alkalisch* dann süßlich;

Zinksalz, $(C_4H_9-CO_2)_2Zn$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol., phys. Abt., Spl. 1905, 220; 1904, 521), süß.

Bleisalz, $(C_4H_9-CO_2)_2Pb$ (Kolbe, I, 873), sehr süß.

Eisenoxydul-, Kobaltoxydul-, Beryll-, Zirkonsalz (Kolbe, I, 873), süß;

Aluminiumsalz, (Kolbe, I, 872), wenig süßlich.

Trichlorisovaleriansäure, $C_5H_7Cl_3O_2$ (Kolbe, I, 877; J. Dumas u. J. S. Staß, A. 35, 149), *brennend*.

2,3-Dibrombutan-2-carbonsäure, Dibrommethyläthyllessigsäure $CH_3-CHBr-CBr(CH_3)-CO_2H$ (B. Jaffé, A. 135, 293), sauer. Angelichsäure wird bei Gegenwart von Wasser mit Brom behandelt.

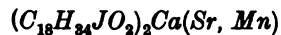
Kaliumsalz $C_3H_7Br_2O_2K$ (B. Jaffé, A. 135, 295), süß. A. Dibrombutan-2-carbonsäure mit überschüssiger Kalilauge.

Önanthsaures Baryum, heptylsaures Baryum, $(C_6H_{13}-CO_2)_2$ (A. B. Bussy, A. 60, 249), schwach bitter.

α-Jodpalmitinsaurer Kalk, $(C_{16}H_{33}JO_2)Ca$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 180 622, Kl. 120, 6. Mai 1907), geschmacklos.

Diese und die folgenden halogenfettsauren Salze sind wegen völliger Unlöslichkeit geschmacklos.

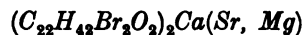
Jodstearinsaures Calcium, Strontium, Mangan und Eisen,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 180 622, Kl. 120, 6. Mai 1907; D.R.P. 202 353, Kl. 120, 13. Juli 1907), geschmacklos.

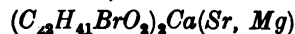
Dijodtaririnsäure, $CH_3(CH_2)_{10}CJ=CJ(CH_2)_4-CO_2H$ (C. Bachmann, P. C. H. 52, 1154), geschmacklos.

Brombehensaures Calcium, Strontium und Magnesium,



(Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 187 422, Kl. 120, 30. Juli 1905), geschmacklos.

Dibrombehensaures Calcium, Strontium und Magnesium,

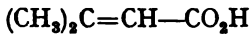


(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 215 008, Kl. 120, 22. Juli 1908 (Ca); D.R.P. 215 009, Kl. 120, 29. Juli 1908 (Sr); D.R.P. 215 008, Kl. 120, 25. Juli 1908), geschmacklos.

ensäures Mangan, $(C_{22}H_{43}JO_2)_2Mn$ und Eisensalz (Farben-
m. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 202 353, Kl. 120,
07), geschmacklos.

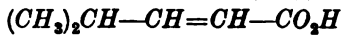
ensäure, $C_{30}H_{60}O_2$ (L. v. Pieverling, A. 183, 353), geschmacklos
säure, $CH_3-CH=C(CH_3)-CO_2H$ (Fehling, I, 563;
jun., A. 42, 230), sauer und brennend gewürzhaft.

acrylsäure, 2-Methyl-2-buten-4-säure,



, A. 280, 252), süßlich mit *prickelnd* bitterem Nachgeschmack
riensäureäther wird mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Diäthylanilin
en zu gelindem Sieden erhitzt. Dann versetzt man mit einer
eicher Teile roher Salzsäure und Wasser. Der Ester wird
tionieren gereinigt und dann mit alkoholischem Kali 12 bis
erhitzt. Man verdampft den Alkohol und fällt die Säure mit
us.

re wichtig, den Geschmack der Isopropylacrylsäure



lernen, deren Nitril (S. 724) süßlich schmeckt.

kalsäure.

nsalz, $(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ (Fehling, IV, 969), salmiakähnlich;

nsalz, $K_2C_2O_4 + H_2O$ (Fehling, IV, 977), kühlend bitter;

Kaliumsalz, $KHC_2O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ (Fehling, IV, 977), säuer-

terlich; $KHC_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2 H_2O$ (Fehling, IV, 977),

limumsalz, $BeC_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$ (Fehling, IV, 971),

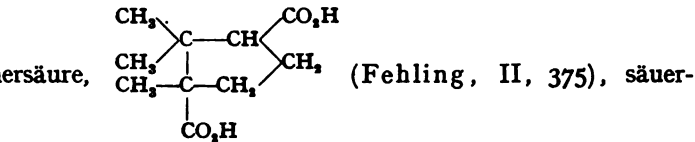
kaliumsalz, $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3 H_2O$ (Fehling, IV, 977),

etwas süßlich.

weinsäure, $HCO_2-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$ (A. E. Arppe,

„Der saure angenehme und kühlende Geschmack der Brenz-

erinnert an die Wein- und Citronensäure“.



bitterlich.

riumnsalz, $C_{10}H_{14}O_4Na_2$, rein salzig.

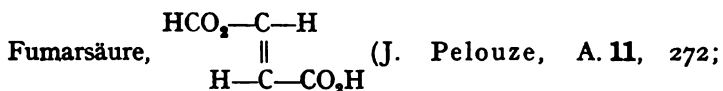
Angabe des Geschmacks findet sich in der Literatur. Ich habe
jede Stelle nicht wieder auffinden können.

nsalz, $C_{10}H_{14}O_4(NH_4)_2$ (Fehling, II, 381), geschmacklos.

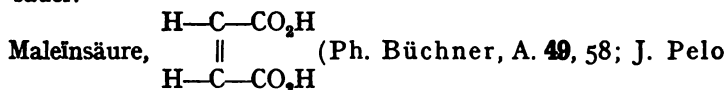
H. Kolbe (II, 584), schmecken camphersaure Alkali- und
lze bitterlich.

camphylsäure, Camphersulfonsäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2 H_2O$ (Ph.

A. ch. [3] 9, 179, 186), sauer, siehe S. 385.



Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl. **1905**, rein sauer.

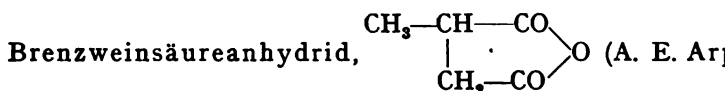


Mesaconsäure,
$$\begin{array}{c} \text{HCO}_2\text{—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{H—C—CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (Kolbe, II, 573; Fehling, II, 723), *herb sauer*.

Citraconsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{H—C—CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (Fehling, II, 720; J. L. Saigne, A. ch. [2] **21**, 103), sauer und bitterlich.

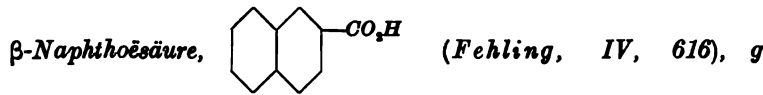
Itaconsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C—CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (S. Baup, A. **19**, 30), sauer.

Camphoraminsäures Ammon, $\text{NH}_2\text{—CO—C}_8\text{H}_{14}\text{—CO}_2\text{H} \cdot \text{NH}_3$ (Kolbe, II, 588; A. Wurtz, Dictionnaire de chimie pure et appliquée, I, 2, S. 718), schwach sauer, bitter.



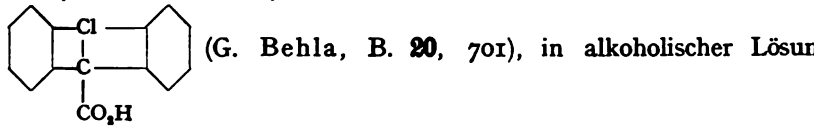
Camphersäureanhydrid,
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C—CH—CO} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{—C—CH—CH}_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 (Fehling, II, 723; Kolbe, II, 583), anfangs geschmacklos, dann brennend, den Schleimhäuten *empfindlich reizend*.

Citraconsäureanhydrid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CO} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{H—C—CO} \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 (G. L. Crasso, A. **68**; R. Anschütz, B. **14**, 2788), *ätzend sauer, sehr herbe*. Man destilliert Citronensäure.



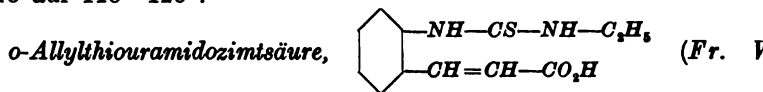
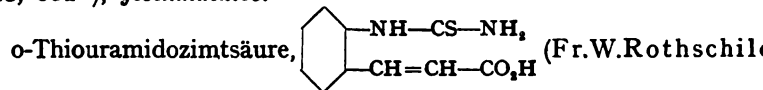
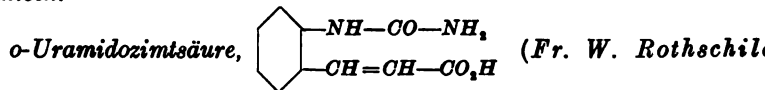
schmacklos.

β -Chloranthracen- γ -carbonsäure, 10-Chloranthracencarbonsäure

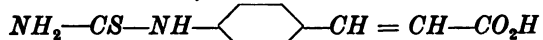


intensiv bitter. 3 g Anthracen werden mit 5—6 g Phosgen 6—7 Stunden auf 240—250° erhitzt. Dann bringt man die Säure durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Soda in Lösung und macht sie mit Salzsäure frei.

Zimtsaures Natron, Hetol, $C_6H_5-CH=CH-CO_2Na$ (*Reichardt, Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 14, 81*), leicht süßlich *alkalisch.*



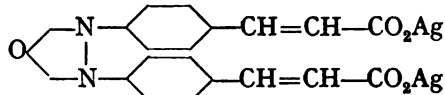
p-Thiouramidozimtsäure,



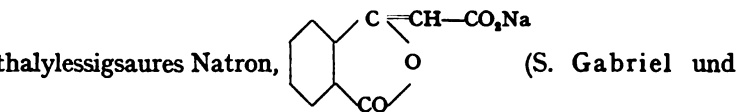
(*Fr. W. Rothschild, B. 23, 3342*), *geschmacklos.*

Von diesen Zimtsäurederivaten hätte man die Natriumsalze kosten müssen.

* *p*-Azoxyzimtsaures Silber,

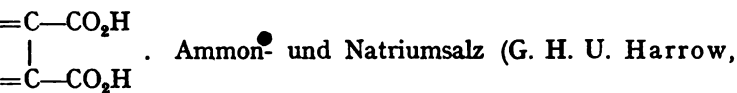


(Darst. D. Vorländer, *B. 39, 809*), bitter. Man erwärmt 10 g *p*-Nitrozimtsäure und 12 g arsenige Säure mit einer Lösung von 17 g Natriumhydrat in 150 g Wasser auf 70°, bringt dann das ausgeschiedene Natriumsalz der Azoxyzimtsäure mit heißem Wasser in Lösung und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Man setzt das Natriumsalz mit Silbernitrat um (*S. 732*).

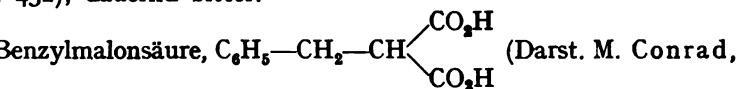


mann, B. 26, 952), bitter. Man kondensiert Phthal- und Acetanhydrid durch Erhitzen mit einer Spur Kaliumacetat.

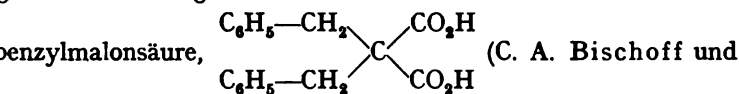
Propyrotitarsäure, Dimethylfurandicarbonsäure,



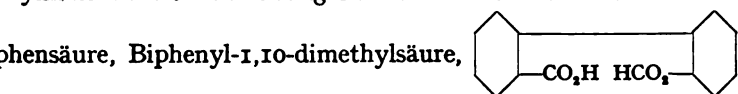
432), dauernd bitter.



175), *unangenehm* bitter, zuletzt ein wenig süß (?). Darstellung aus Malonäther mit alkoholischem Natrium und Benzylchlorid bei starker Verseifung.



Bert, A. 239, 100), bitter. Darstellung aus Malonäther durch ständige Behandlung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid oder Benzylmalonäther. Verseifung mit alkoholischem Kali.



laus und M. Erler, B. 19, 3152; Darst. C. Graebe und Ch. A. 247, 263), intensiv bitter. Man trägt 50 g feuchtes Phenanthrochinon in ein Gemisch von 200g Kaliumbichromat, 300g Schwefelkohlenstoff und 500 g Wasser ein und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Siedepunkt. Der Niederschlag wird mit Sodalösung ausgelaugt.

Monobromdiphensäure-dibromid, $HCO_2-C_6H_3Br-C_6H_4-CO_2H \cdot Br_2$ (laus und M. Erler, B. 19, 3150, 3152). „Das Monobromdiphensäuredibromid besitzt trotz seiner geringen Löslichkeit einen äußerst unangenehmen, intensiv bitteren Geschmack, wie er allen Diphensäurederivaten mit Einwirkung dieser Säure selbst eigen ist.“ Man erhitzt Diphensäure (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) 8 Tage im Druckrohr auf 100°.

Dibromdiphensäure, $C_{14}H_8Br_2O_4$ (E. Ostermayer, B. 7, 1091), intensiv und lang anhaltend bitter. Dibromphenanthrenchinon wird mit Natriumsäuremischung oxydiert.

Nitrodiphensäure, $HCO_2-C_6H_3(NO_2)-C_6H_4-CO_2H$, nicht bitter, B. 163.

o,o-Dinitrodiphensäure, $\text{HCO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-CO}_2\text{H}$
 intensiv bitter, siehe S. 174.

p,p-Dinitrodiphensäure, $\text{HCO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-CO}_2\text{H}$
 intensiv bitter, siehe S. 174.

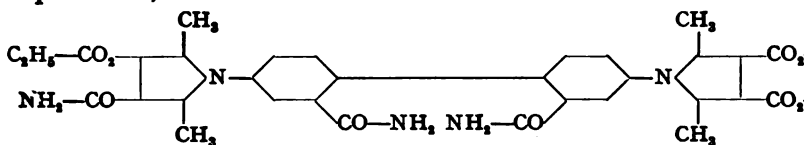
3-Aminodinitrodiphensäure,



bitter, siehe S. 175.

p,p-Dioxydiphensäure, $\text{HCO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-CO}_2\text{H}$
 bitter, siehe S. 378.

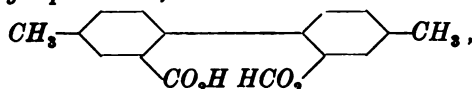
Triamid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester)
 phensäure,



bitter, siehe S. 667.

Von einer beträchtlichen Zahl Diphensäurederivaten ist der Gesch
 nicht bekannt. Es seien beispielsweise genannt:

p,p'-Dimethyldiphensäure,



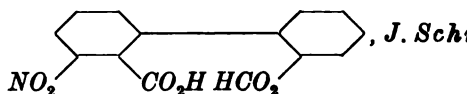
C. Liebermann, B. 44, 1453.

α -Dibromdiphensäure, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$, Ad. Claus und M. E.
 B. 19, 3153.

3,8-Dijoddiphensäure, J, G. Sch

A. 196, 21.

m-Nitrodiphensäure,



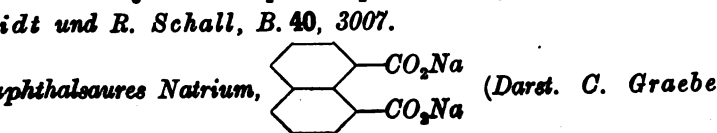
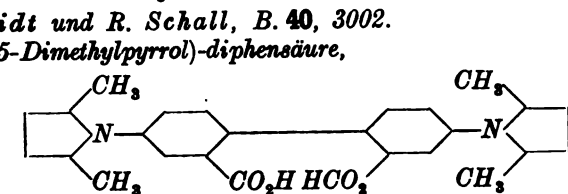
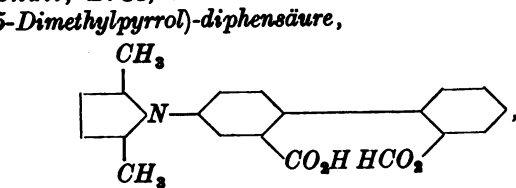
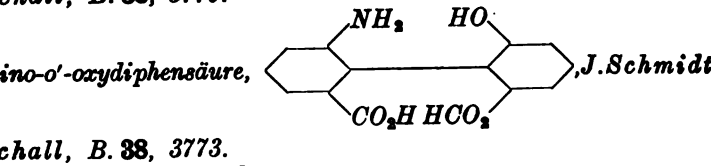
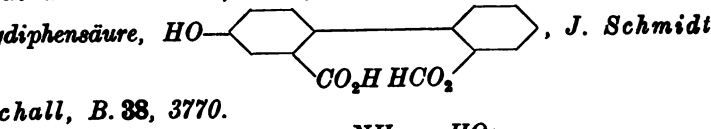
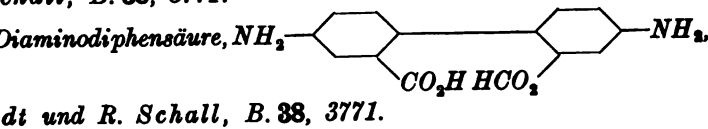
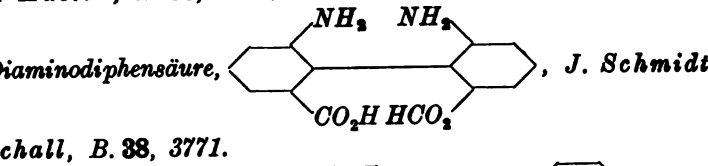
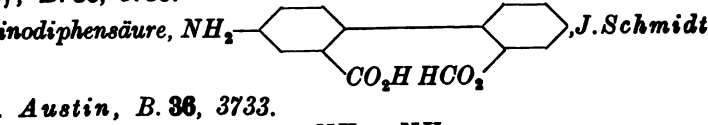
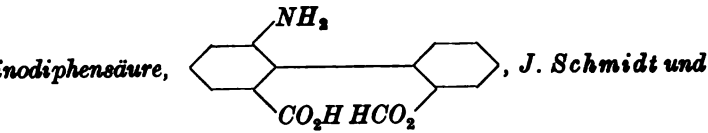
und P. C. Austin, B. 36, 3734,

p-Nitrodiphensäure, J. Sch

und P. C. Austin, B. 36, 3732.

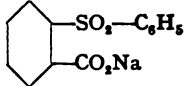
Tetranitrodiphensäure, NO2, NO2, NO2, NO2

Ullmann und G. Engi, A. 366, 88.



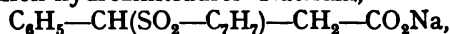
und E. Gjeller, B. 25, 653), fast geschmacklos. Man oxydiert Naphthen mit Kaliumbichromat und Essigsäure.

Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6$ (H. Hlasiwetz, A. 111, 182), geschmacklos, die alkalischen Lösungen außerordentlich bitter. Aus Chinovin alkoholischer Salzsäure.

* Diphenylsulfon-o-carbonsaures Natrium,  (D)

W. St. Weedon und H. W. Doughty, Am. 33, 395), bitter. oxydiert Phenylthiosalicylsäure mit Permanganatlösung.

β -p-Tolylsulfon-hydrozimtsaures Natrium,



(E. P. Kohler und M. Reimer, Am. 31, 173), sehr bitter. Man erhitzen in mol. Mengen p-Toluolsulfinsäure mit Zimtsäure und Wasser im Druckrohr auf 110°.

2. Oxacetsäuren.

Es sind zu wenig Oxacetsäuren auf ihren Geschmack geprüft worden, als daß es möglich wäre, irgendwelche Gesetzmäßigkeit zu ergründen. Einige Verbindungen, die drei Kresoxacetsäuren, die Guajacoxacetsäure beweisen, daß in dieser Gruppe süßer Geschmacksstoffe vorkommen kann, und laden zur genaueren Erforschung des Gebietes.

Zur Gewinnung der Säuren mischt man das Phenol mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloressigsäure und gibt eine konzentrierte Lösung von Natronlauge (etwas mehr als 2 Moleküle) hinzu. Man muß sorgfältig darauf achten, daß die Mischung stets alkalisch bleibt. Bei größeren Mengen vollzieht sich die gewünschte Reaktion in kürzester Zeit unter starker Wärmeentwicklung. Beim Ansäuern fällt dann die Oxacetsäure meist sofort krystallinisch und sehr rein aus.

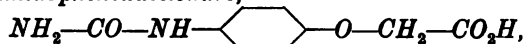
o- und p-kresoxacetsaures Natrium haben den zum Unterschied von dem Isomeren der m-Reihe bitteren Beigeschmack.

Der bei organischen Verbindungen seltene salzige Geschmack findet sich bei der Brenzcatechinacetsäure.

Phenoxacetsäure, Phenoxylessigsäure, $C_6H_5-O-CH_2-CO_2H$ (Fritzsche, J. pr. N.F. 20, 269; P. Giacosa, J. pr. N.F. 19, 396), bitter und zugleich sauer. Man schmilzt äquivalente Mengen Phenol und Chloressigsäure auf dem Wasserbade zusammen und gibt allmählich 4 Teile Natronlauge ($d = 1,3$) hinzu. Dann säuert man an usw.

p-Nitrophenoxacetsäure, $NO_2-C_6H_4-O-CH_2-CO_2H$, bitter, siehe S. 166.

p-Carbamidophenoxacetsäure,

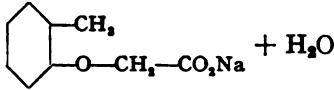


(C. C. Howard, B. 30, 547), nicht süß, siehe S. 695.

Die Verbindung leitet sich von dem süßen p-Anilinderivat ab. Umso auffallender ist der Mangel des süßen

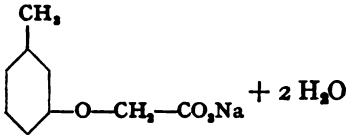
acks. Es sei daran erinnert, daß auch eine andere
ogische, nämlich die antipyretische Wirkung, bei-
ise beim Phenacetin, verloren geht, wenn man
boxylgruppe dem Molekül, gleichgültig an welcher
inverleibt.

Kresoxacetsaures Natrium,



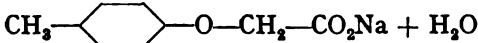
Oglialoro und G. Cannone, G. 18, 511), erst bitter, dann
n erhitzt ein Gemisch von 98 g o-Kresol und 84 g Chloressig-
100° und fügt 400 g Natronlauge (d = 1,3) hinzu.

Kresoxacetsaures Natrium,



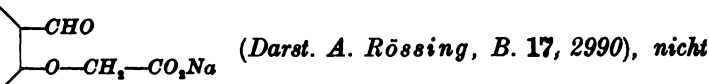
Oglialoro und O. Forte, G. 20, 508), stark süß. Dar-
nach angegebenem Schema.

Kresoxacetsaures Natrium,



Gabriel, B. 14, 923), stark süß, vorher (in konzentrierter
nangenehm bitter. Darstellung nach angegebenem Schema.

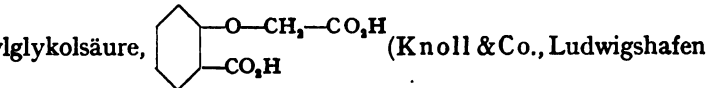
Salicylaldehydacetsaures Natrium, o-aldehydphenoxacetsaures Na-



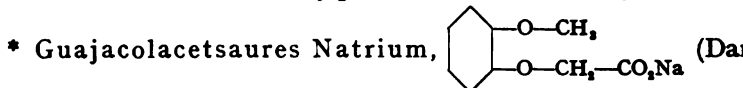
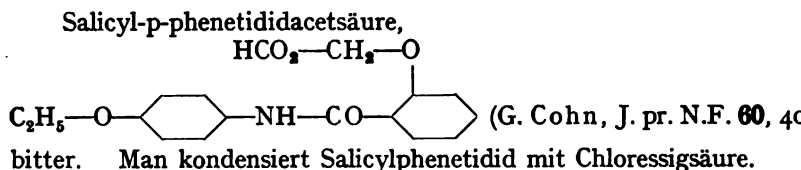
stisch, vielleicht etwas bitter.



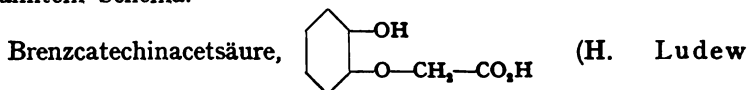
enartigen Geschmack. Von m- und p-Aldehydphenoxacetsäuren
an, B. 19, 3043, 3041) fehlen Geschmacksangaben.



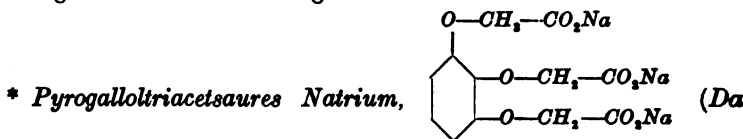
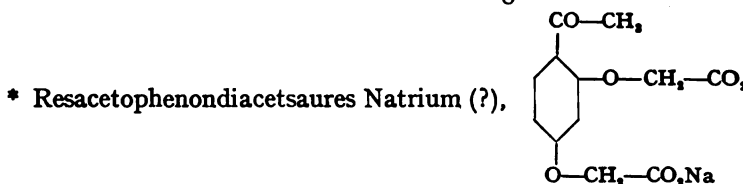
R.P. 125 988, Kl. 12 q, 21. August 1900; D.R.P. 125 989,
16. September 1900; A. Rössing, B. 17, 2995). Die Salze
meist schwach bitter. Man stellt aus Salicylsäuremethyl-
Chloressigäther Salicylglyksäureester her und verseift diesen
onlauge in der Kälte. Man kondensiert Salicylsäure mit
säure.



A. Cutolo, G. **24**, I, 63), erst bitter, dann süß. Darstellung nach bekanntem Schema.



J. pr. N.F. **61**, 346; Darst. W. Majert, Falkenberg, D.R.P. 87 3 Kl. 12, 11. April 1895), salzig-bitter. Zu einem kochenden Gemisch von 8,25 kg Chloressigsäure, 11 kg Brenzcatechin und 45 l Wasser läßt man eine Lösung von 8 kg Natronlauge in 20 l Wasser zulaufen. Man kocht bis zur neutralen Reaktion und saugt das Natriumsalz



P. Giacosa, J. pr. N.F. **19**, 398), ohne ausgesprochenen Geschmack

Phenoxacetsäureanhydrid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CO})_2\text{O}$ (Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, D.R.P. 120 772, Kl. 1 10. Juni 1900) geschmacklos.

Wie man sieht, ist das Gebiet der Oxacetsäuren bislang noch recht wenig bearbeitet worden. Namentlich sind die Säuren, die sich von Alkyläthern mehrwertiger Phenole ableiten, nur selten geschmeckt worden.

Nicht bekannt ist der Geschmack von α - und β -Naphthoxacetsäure (M. Spica, G. **16**, 437, 441), von Resorcinmonomethylätheracetsäure, Hydrochinonmethylätheracetsäure, Eugenoxacetsäure (L. Saarbach, J. pr. N.F. **21**, 158), von 2-Carboxy-5-methoxy-phenoxacetsäure (W. Perkin jun. und R. Robinson, Soc. **93**, 504), von 4-Methoxy-2-ace

essigsäure und analogen Körpern (A. v. Graffenried und Stanecki B. 43, 2155), von 5-Methoxy-2-cinnamyl-1-phenoxy- und zahlreichen ähnlichen Säuren (J. Abelin und St. v. St. ki, B. 43, 2157), um einige Beispiele herauszugreifen. Näheren stets die Natriumsalze geprüft werden.

3. Oximacetsäuren.

Oximacetsäuren, erhalten aus Aldoximen oder Ketoximen durch Wirkung von Chloressigsäure in neutraler oder alkalischer Lösung, analog der Phenoxacetsäuren.

Die Darstellung bietet keine Schwierigkeiten, wenn man nach dem Verfahren zur Gewinnung der Phenoxyessigsäuren verfährt. Hierbei muß ein Überschuß von Alkali vermieden werden, da sonst Nebenreaktionen vorkommen können. So beobachtete ich, daß man aus Benzaloxim die Synbenzaldoximessigsäure erhält, wenn man die Oximfunktion des Oxims mit Chloressigsäure bei Gegenwart von überschüssiger Lauge und unter energischem Kochen vornimmt. Unverändert trennt man durch Sodalösung von der Säure und entfernt die Spuren durch Ausäthern.

Oximacetsäuren schmecken, als Natriumsalze gekostet, **intensiv süß**. Diese Eigenschaft wurde von mir entdeckt und durch Darstellung der oben angeführten Säuren erhärtet. Manchmal wird schwach bitterer Nebengeschmack beobachtet, selten nur bitterer Geschmack (Benzalaldoximacetsäuren). Die Geschmackswirkung der Oximacetsäuren ist sehr ausgeprägt; denn zahlreiche geschmacklose Oxime, wie z. B. p-Methoxyacetophenons, des o-Anisaldehyds, des Benzalacetothienons werden durch den Eintritt von $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ in süßliche Stoffe verwandelt.

Die Benzalaldoximessigsäure, die einzige Isoverbindung, die untersucht wurde, ist so süß wie Benzalaldoximessigsäure. Die beiden Substanzen sind grundverschieden. In der Isoverbindung ist der Essigsäurerest am Stickstoff, in der normalen Verbindung am Kohlenstoff.

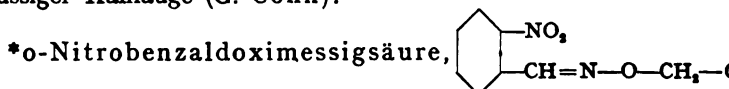
Das folgende Kapitel ist ein einziger Beweis für die Analogie des Geschmacks. Homologie zeigt sich im Geschmack der Benzalaldoximacetsäure, Einfluß der Isomerie bei den beiden Oximacetsäuren, welche deutlich verschieden schmecken.

Benzalaldoximessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (Hantzsch und W. Wild, A. 289, 309). Natriumsalz süß. Gleichmolekulare Mengen Benzalaldoximkalium und chlorwasserstoffsäure werden 68 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ein Überschuß von Lauge vermeiden. Das auskrystallisierte Salz wird mit verdünnter Säure zerlegt.

Benzalaldoximessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
 $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$
 $\quad \quad \quad \text{O}$

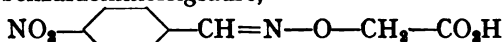
Hantzsch und W. Wild, A. 289, 307). Natriumsalz

schmeckt intensiv und anhaltend süß. Darstellung genau wie die isomeren Verbindung aus syn-Benzaldoxim. Entsteht auch aus Antiverbindung bei starkem Kochen mit Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (G. Cohn).



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz bitter mit süßem Vorgeschmack. Darstellung nach dem Allgemeinverfahren.

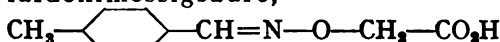
*p-Nitrobenzaldoximessigsäure,



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz intensiv bitter. Darstellung nach dem Allgemeinverfahren.

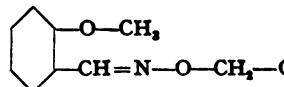
Der so oft beobachtete Einfluß der Nitrogruppe erzeugt den bitteren Geschmack.

*p-Tolylaldoximessigsäure,



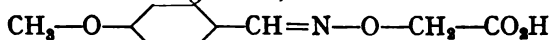
(G. Cohn, noch nicht publiziert. Natriumsalz süß mit aromatischem bittermandelöligem Vorgeschmack. Darstellung nach bekanntem Schema.

*o-Anisaldoximessigsäure,



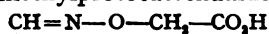
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz intensiv süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

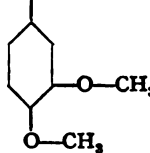
*p-Anisaldoximessigsäure,

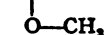


(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz süß; Vorgeschmack schwach bitter aromatisch (?). Darstellung nach bekanntem Schema.

* Dimethylprotocatechualdoximessigsäure, Veratrylaldoxime

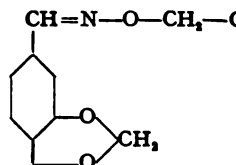


säure,  (G. Cohn, noch nicht publiziert)



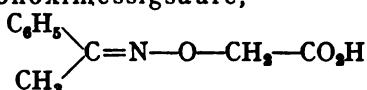
Natriumsalz etwas bitter. Darstellung nach bekanntem Schema.

* Piperonalaldoximessigsäure,



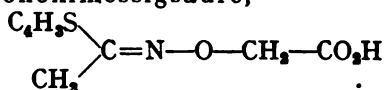
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz intensiv süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

*Acetophenonoximessigsäure,



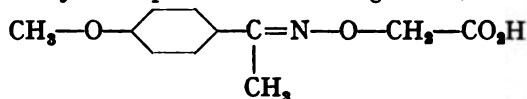
(Cohn, noch nicht publiziert) Natriumsalz schwach bitter, dann intensiv und anhaltend süß. Acetophenonoxim wird mit Chloressig in alkalischer Lösung durch starkes Kochen kondensiert. Trennung Oximessigsäure von ev. unverändertem Oxim durch Sodalösung, die wiederholt äthert wird.

*Acetothienonoximessigsäure,



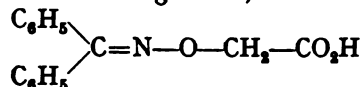
(Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz erst *etwas aromatisch*, dann stark süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

*p-Methoxyacetophenonoximessigsäure,



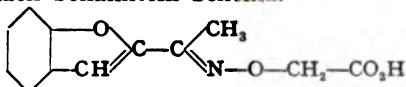
(Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz erst *aromatisch*, dann stark süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

*Benzophenonoximessigsäure,



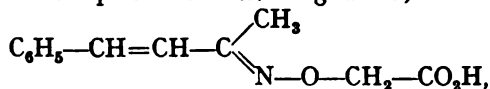
(Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz *brennend* bitter, dann intensiv süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

*Acetocumaronoximessigsäure,



(Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz *erst aromatisch*, dann dann bitter. Darstellung nach bekanntem Schema.

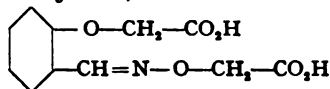
*Benzalacetophenonoximessigsäure,



(Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz *brennend* bitter, dann süß. Darstellung nach bekanntem Schema.

*Campheroximacetsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (Darst. Forster und J. Hart-Smith, Soc. 77, 1154). Natriumsalz ohne charakteristischen Geschmack. Man kocht Campheroxim und Chloressig mit alkoholischer Natronlauge.

*Salicylaldoximdiessigsäure,



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz ohne charakteristischen Geschmack. Aus Salicylaldoximessigsäure in bekannter Weise.

Wie man sieht, erstrecken sich die bisherigen Geschmacksprüfungen auf die einfachsten aromatischen Oximessigsäuren.

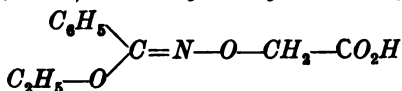
Viele typische Vertreter dieser Familie harren noch der Untersuchung

so z. B. die Oximidopropionacetsäure

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{HCO}_2 \end{array}$$

(A. Hantzsch und W. Wild, A. 289, 303), die Oximidoessigsäure $\text{HCO}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (A. Hantzsch und W. Wild, A. 298), die Benzenylamidoximessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

(H. Koch, B. 22, 3161), die Äthylbenzhydroximessigsäure

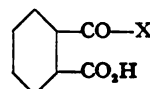


(A. Werner, B. 26, 1569) u. a. m.

Das Gebiet scheint eingehendster Bearbeitung wert zu sein, besonders um den Geschmack der normalen und der Iso-oximessigsäuren — auch in quantitativer Beziehung — zu vergleichen.

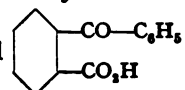
4. Ketonsäuren (Aldehydsäuren).

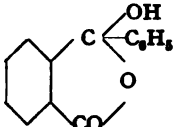
Als weitere Unterabteilung der Säuren heben sich diejenigen heraus, welche gleichzeitig eine Keton(Aldehyd)gruppe im Molekül enthalten, so daß sie sich aus der Masse der übrigen hervorheben, und zwar verdienen die aromatischen

o-Ketocarbonsäuren der allgemeinen Formel  unser

sonderes Interesse. Schon S. Gabriel und A. Michael (B. 10, 1) hatten beobachtet, daß Acetophenon-o-carbonsäure süß schmeckt. A. Haller und A. Guyot (B. [3] 25, 168) fanden denselben Geschmack bei der p-Dimethylaminobenzoylbenzoësäure und einigen anderen zusammengesetzten Körpern. Aber keiner dieser Forscher schenkte diesen Tatsachen weitergehende Beachtung. Ich fand, daß gerade allgemein o-Benzoylbenzoësäuren durch einen charakteristischen Geschmack ausgezeichnet sind, und prüfte eine sehr beträchtliche Anzahl derselben. Daß diese Gesetzmäßigkeit nicht früher gefunden wurde, ist um so auffälliger, als die Zahl der hierher gehörigen Säuren ungewöhnlich groß ist (siehe Tabelle S. 339 ff.).

Wir geben der Benzoylbenzoësäure, der Muttersubstanz der Familie

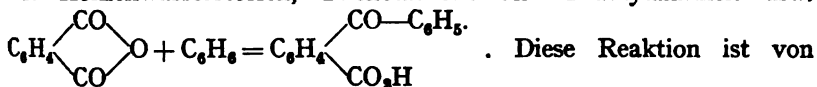
die übliche Formel , weisen aber darauf hin,

manche Reaktionen durch die Formel  (A. Haller

und A. Guyot, C. r. **119**, 139) besser erklärt werden.

Die wichtigsten Verfahren zur Darstellung von o-Ketocarbonsäuren sind:

1. Kondensation von Phthalsäureanhydrid und ähnlichen Anhydriden mit Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern und Dialkylanilinen usw.

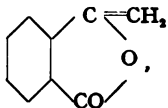


. Diese Reaktion ist von allgemeinsten Bedeutung. Entdeckt von C. Friedel und J. M. Crafts (A. ch. [6] **14**, 446) wurde sie von späteren Forschern, namentlich A. Haller und A. Guyot, sowie von G. Heller so gut ausgearbeitet, daß sie für Zwecke der Großtechnik in Betracht kommen kann. Da man beide Komponenten in der mannigfachsten Weise variieren kann, so ist die Möglichkeit gegeben, eine ganz unermessliche Zahl von Ketonensäuren zu gewinnen. Als Anhydride kommen außer dem der Phthalsäure in Betracht: Halogen- und Nitrophthalsäureanhydride, Methoxyphthalsäureanhydrid, Hemipinsäureanhydrid, Diphen-, Chinolin-, Cinchomeronsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid usw. Als zweite Komponente seien erwähnt: aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole, Äthylbenzol, Trimethylbenzole usw., Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Reten usw., und ihre Halogenderivate, ferner Phenole und Naphthole, Phenoläther wie Anisol, Phenetol, Kresoläther, Veratrol, Resorcin- und Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther, Naphtholmethyläther usw., schließlich Dialkylaniline und ähnliche Basen wie Dimethyl- und Diäthylanilin, Methyläthyl- und Äthylbenzylanilin, Dimethyl-m-toluidin, Kairolin, Dialkyl-m-aminophenole.

Die Ausführung der Reaktion ist bekannt. Als Kondensationsmittel dienen in seltenen Fällen Bor- oder Schwefelsäure, im allgemeinen aber sublimiertes Aluminiumchlorid, auf dessen Beschaffenheit der größte Wert zu legen ist. Es ist durchaus nötig, von letzterem die auf 1 Mol. berechnete Menge anzuwenden, wenn man gute Ausbeuten erzielen will, Denn das Aluminiumchlorid dient nicht, wie man früher fälschlich meinte, als Kontaksubstanz, sondern tritt in Reaktion, indem es genau bestimmbare Doppelverbindungen mit gleichen Molekülen Kohlenwasserstoff und Phthalsäureanhydrid bildet. Als Verdünnungsmittel sind Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Ligroin, Benzol oder Nitrobenzol zu empfehlen. Auffallend ist hier die Verwendung von Benzol, da ja dieses selbst reagieren kann. Aber schon A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper (B. **31**, 2796) konstatierten, daß man Hemipinsäureanhydrid mit Anisol in Benzollösung kondensieren kann, ohne eine Spur von Benzoylbenzoesäure zu erhalten. Ähnlich vereinigen sich Naphthalin und Anthracen mit Phthalsäureanhydrid in

Benzollösung, eine Reaktion, die G. Heller (D.R.P. 193 961, Kl. 12 19. September 1906) patentiert worden ist. Auch Toluol wird von dem Anhydrid aus großen Mengen Benzol heraus gebunden (O. Hall, M. **32**, 637)¹⁾. Während des Prozesses ist peinlicher Ausschluß von Feuchtigkeit Bedingung. Vielfach verläuft er bei gewöhnlicher Temperatur. Soll erwärmt werden, so muß dies äußerst langsam geschehen. Eine Temperatur von 75° soll im allgemeinen nicht überschritten werden. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches wird mit Eiswasser vorgenommen. Flüchtige Bestandteile werden dann durch Dampf entfernt. Die Säuren werden zum Zweck der Reinigung mit Sodalösung aufgenommen, die Dialkylanilinbenzoylbenzoesäuren zweckmäßig Chlorhydrate übergeführt. Als Beispiele siehe: Benzoylbenzoesäure (S. 320), Anisoylbenzoesäure (S. 327) und p-Dimethylaminbenzoylbenzoesäure (S. 329). Dialkyl-m-aminophenole vereinigen sich mit Phthalsäureanhydrid beim bloßen Zusammenschmelzen oder Kochen mit einem Lösungsmittel.

2. Man erhält durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Kaliumacetat Methyl-

phthalid , das mit Alkalien Acetophenon-o-carbonsäure

liefert (S. Gabriel, B. **17**, 2522 ff.). Diese Reaktion kann in mannigfachster Weise variiert werden und macht zahlreiche o-Ketocarbonsäuren zugänglich.

3. Man zerlegt Fluoresceine durch Erhitzen mit Alkalien

(A. Baeyer, A. **183**, 23). Der Farbstoff  zerfällt

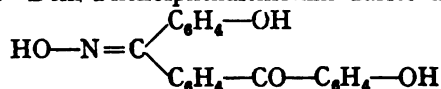
hierbei in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoesäure. Da die Fluoresceine leicht zugänglich und die Ausbeuten dieses Verfahrens nicht schlecht sind, so gelangt man bequem zu den dihydroxylierten Säuren und (aus substituierten Fluoresceinen) zu ihren Halogenverbindungen. Diese Reaktion ist bisher nicht allzuoft durchgeführt worden.

4. Auf einem originellen Wege kommt man zu hydroxylierten Benzoylbenzoesäuren über die Phthaleinoxime (P. Friedländer

¹⁾ Bei diesem Prozeß bilden sich die Ketonsäuren direkt, weil Toluol, Naphthalin usw. reaktionsfähiger als Benzol sind. Möglicherweise entsteht auch ein Additionsprodukt aus Phthalsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Benzol. Dann wird aus diesem Zwischenkörper das Benzol durch Naphthalin verdrängt. Hierauf entsteht unter Salzsäureentwicklung ein complexes Produkt, welches schließlich mit Wasser das Aluminiumsalz der Ketonsäure liefert. Z. B.: $C_6H_5AlCl_2 + C_6H_5CO_2H \rightarrow C_6H_5AlCl_2 \cdot C_6H_5CO_2H$

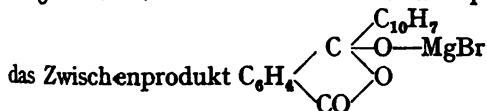
$Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5O_2 \cdot Al_2Cl_6 \cdot C_{10}H_7 \rightarrow C_{10}H_7O_2 \cdot Al_2Cl_6 \rightarrow C_6H_5 \begin{matrix} CO_2H \\ CO-C_{10}H_7 \end{matrix}$
Conf. G. Heller und K. Schülke, B. **41**, 3627; G. Heller **45**, 665.

B. 28, 174; H. Meyer, M. 20, 347), die aus Phenol- oder o-Kresolphthalein usw. leicht zugänglich sind. Sie zerfallen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in p-Aminophenol usw. und p-Oxybenzoylbenzoësäure usw. Dem Phenolphthaleinoxim dürfte die Formel



zukommen.

5. Viel zu wenig angewandt wird ein von S. S. Pickles und Chr. Weizmann entdecktes Verfahren (Chem. N. 90, 276, cf. H. Simonis und K. Arand, B. 42, 3721), das auf der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Phthalsäure, Hemipinsäure usw. beruht. So gewinnt man aus Phthalsäure mit α -Naphthylmagnesiumbromid über

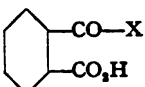


die α -Naphthoylbenzoë-

säure, aus Äthylmagnesiumbromid die Propionphenon-o-carbonsäure, die von gleichzeitig gebildetem Diäthylphthalid durch Sodalösung getrennt wird.

Selbstverständlich kann man aus den Benzoylbenzoësäuren durch Einwirkung von Halogenen, von Salpetersäure und nachfolgender Reduktion, zahlreiche Halogen-, Nitro- und Aminoderivate herstellen. Man kann ferner durch Oxydation von Alkylgruppen neue Carbonsäuren gewinnen und schließlich in methoxylierten Benzoylbenzoësäuren durch energische Einwirkung von Aluminiumchlorid Hydroxylgruppen freilegen.

Aus dem Beobachtungsmaterial geht hervor, daß alle Benzoylbenzoësäuren Geschmacksstoffe sind. Nur die wenigsten schmecken rein süß oder rein bitter; **fast alle zeigen** — und das ist für die ganze Gruppe charakteristisch — **beide Geschmacksqualitäten, und zwar in allen Schattierungen, gleichzeitig oder hintereinander, erst süß, dann bitter oder umgekehrt.** Diese Eigenheit ist manchmal ganz frappierend, wenn man den einen Geschmack schon vergessen hat, bevor der andere sich bemerkbar macht.

Verbindungen, deren Struktur nicht der Formel  ent-

spricht (S. 333 ff), schmecken nicht mehr süß, sondern fast sämtlich bitter. Doch ist das Beobachtungsmaterial noch viel zu klein, um ein sicheres Urteil zu ermöglichen. Namentlich müßten m- und p-Carbonsäuren noch untersucht werden. Man könnte dann zweifellos wertvolle Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution erhalten. Die meisten Substanzen sind relativ leicht zugänglich. Ja es ist nicht ausgeschlossen, Verbindungen von praktischer Brauchbarkeit zu begegnen. Einzelne Vertreter der Gruppe, Anisoylbenzoësäure, Nerolinphthaloylsäure, auch p-Toluyloxybenzoësäure

schmecken außerordentlich intensiv und rein süß und zeichnen vor den bislang bekannten, im Handel befindlichen oder gewerblichen Süßstoffen dadurch aus, daß sie stickstofffrei und infolgedessen scheinlich wenig giftig sind. Eine systematische Untersuchung des ganzen Gebietes wäre wünschenswert.

Der Einfluß der Isomerie auf den Geschmack läßt sich an einzelnen Beispielen gut verfolgen. So schmeckt Mesitylenphthaloyl bitter, Pseudocumolphthaloylsäure bitter und süß. α -Methoxynaphthyl-o-benzoësäure ist bitter, die isomere β -Verbindung süß. Auch die 3 Dimethoxybenzoylbenzoësäuren (siehe S. 328 ff.) sind deutlich von dem Geschmack zu unterscheiden, desgleichen die beiden Nitrodimethylanilinphthaloylsäuren.

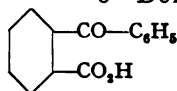
Homologie des Geschmacks ist ungemein häufig, so z. B. bei der Reihe der Benzol-, Toluol-, Xylol- und Pseudocumolphthaloylsäuren ferner bei der p-Anisol- und p-Phenetolphthaloylsäure, bei der Diäthylbenzoylbenzoësäure und Dioxytoluylphthaloylsäure.

Das ganze Kapitel ist ein überzeugender Beweis für die Analogie des Geschmacks ähnlich konstituierter Substanzen. Im einzelnen tritt die Erscheinung z. B. bei der Acetophenon-o-carbonsäure und der Benzoylbenzoësäure hervor, bei letzterer und der Phenylbenzoylbenzoësäure, bei den aus Dimethyl- und Diäthylanilin, Diamyl- und Äthylbenzylanilin erhaltenen Benzoylbenzoësäuren. Besonders interessant ist es, daß sich Kairolin hier physiologisch genau wie Methyläthylanilin verhält, wie es auch chemisch ebenso reagiert. Kairolinphthaloylsäure entspricht völlig der Methyläthylanilinphthaloylsäure. Bekanntlich hat E. Bamberger (A. 257, 21) die weitgehende chemische Ähnlichkeit der im Pyridinkern hydrierten Chinolinderivate mit alkylierten aromatischen Aminen nachgewiesen. Daß sich diese Analogie auch auf die physiologische Eigenschaft des Geschmacks erstreckt, ist von hoher Bedeutung für unsere Zwecke und verdient sicher ein eingehendes Studium.

Für die Regel, daß die Nitrogruppe den süßen Geschmack in bitter überführt, finden wir mehrfache Beweise. m-Nitrobenzoyl-o-benzoësäure schmeckt viel stärker bitter und weniger süß als Benzoylbenzoësäure. Von den beiden Nitrodimethylanilinphthaloylsäuren schmeckt die eine noch etwas süß, beide sind aber bitter.

Es braucht nicht wiederholt zu werden, daß — wenn nichts anderes vermerkt wird — stets die Natriumsalze der Säuren von mir gelöst wurden.

* o - Benzoylbenzoësäure, Benzophenon - o - carbon



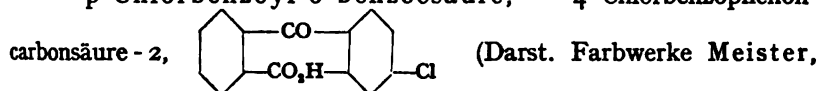
(Darst. C. Graebe und F. Ullmann, A. 291,

Heller, Zeitschr. f. ang. Chem. 19, 669, 670; G. Heller und H. Schülke, B. 41, 3631) erst bitter, nach einiger Zeit süß. 1 g Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid und 175 g Benzol rührt man mit 100 g Aluminiumchlorid ein und bringt im Laufe von 9 Stunden

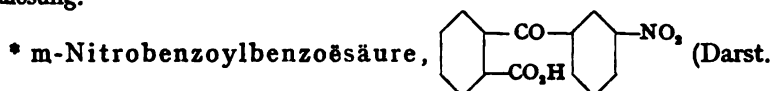
Temperatur allmählich auf 75°. Dann zersetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, treibt Benzol mit Dampf über und bringt die Säure mit Soda in Lösung usw.

Auf 1 kg Phthalsäureanhydrid wendet man 3½ kg Benzol und 1,8 kg Aluminiumchlorid an, das auf einmal eingetragen wird. Man erhitzt sehr langsam auf 70°. Zur Zersetzung nimmt man 3—4 kg Wasser.

* p-Chlorbenzoyl-o-benzoësäure, 4'-Chlorbenzophenon-

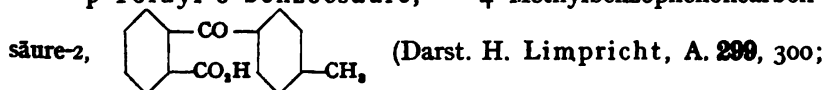


Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 75 288, Kl. 22, 5. Oktober 1893), erst bitter, dann süß. In eine heiße Lösung von 100 g Phthalsäureanhydrid und 1 kg Chlorbenzol trägt man so lange Aluminiumchlorid ein, als noch Salzsäuregas entweicht. Nach einigen Stunden folgt die Zersetzung mit Wasser und die Reinigung der Säure mittels Sodalösung.

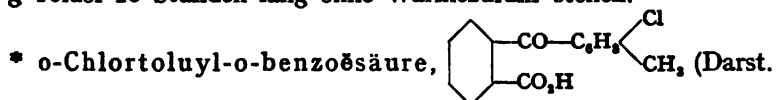


Basler chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 148 110, Kl. 12 q, 21. April 1903), stark bitter und schwach süß. Zu einer Mischung von 22,6 kg Benzoylbenzoësäure und 50 kg Schwefelsäuremonohydrat gibt man 35 kg 25proz. Oleum und 15 kg Mischsäure (44,5 % HNO₃ und 51 % H₂SO₄) unter Kühlung (bei 15—20° hinzu). Dann erhitzt man ½ Stunde auf 50°, zersetzt mit Eis usw.

* p-Toluylo-benzoësäure, 4'-Methylbenzophenoncarbon-

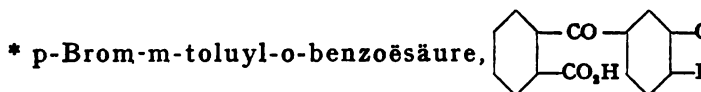


G. Heller und K. Schülke, B. 41, 3632), rein süß. Man läßt ein Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid, 100 g Aluminiumchlorid und 200 g Toluol 10 Stunden lang ohne Wärmezufuhr stehen.

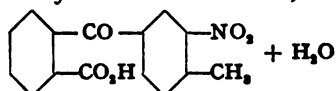
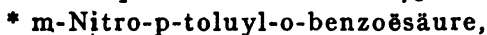


Ges. f. chem. Ind., Basel, D.R.P. 205 218, Kl. 22 d, 18. Februar 1908; D.R.P. 211 967, Kl. 22 d, 4. Februar 1908; G. Heller und K. Schülke, B. 41, 3636). Die freie Säure ist *anfangs fast geschmacklos, dann* bitter mit deutlich süßem Beigeschmack. In eine 50° warme Mischung von 100 g Phthalsäureanhydrid und 500 g o-Chlortoluol trägt man 250 g Aluminiumchlorid ein, indem man die Temperatur nicht über 70° steigen läßt. Dann erhält man noch ca. eine halbe Stunde bei dieser Temperatur.

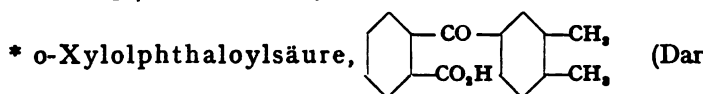
Eine Mischung von 50 g Phthalsäureanhydrid, 200 g Chlortoluol und 100 g Aluminiumchlorid wird auf 75° erwärmt.



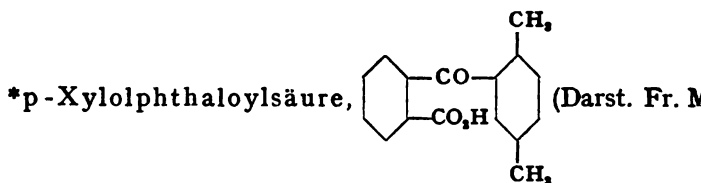
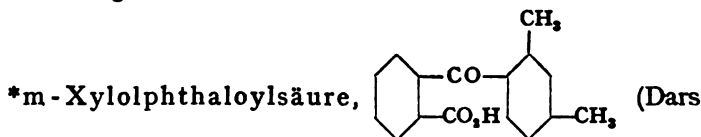
Gesellschaft f. chem. Ind., Basel, D.R.P. 205218, Kl. 22d, 1. Februar 1908. 2. G. Heller, B. 45, 794), *brennend* bitter, dann süß. 1. Darstellung aus Phthalsäureanhydrid, *p*-Bromtoluol und AlCl_3 wie bei *o*-Chlortoluyl-*o*-benzoësäure beschrieben. 2. Man kocht 50 g *p*-Bromtoluol, 35 g Phthalsäureanhydrid und 70 g Aluminiumchlorid in Reaktion. Man erwärmt einige Stunden auf 55° und dann die Temperatur allmählich auf 75° usw.



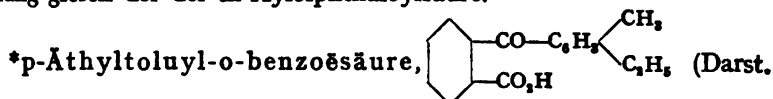
(Darst. H. Limpricht, A. 299, 309), äußerst süß, dann bitter. Man trägt getrocknete *p*-Toluyl-*o*-benzoësäure in kalt gehaltene Salzsäure ($d = 1,52$) ein. Nach 24 Stunden fällt man mit Wasser.



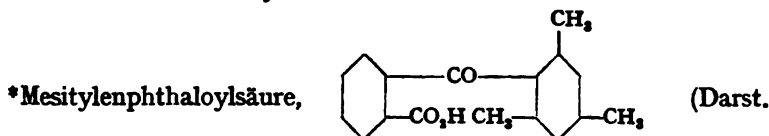
1. Man wendet 100 g *o*-Xylol, 25 g Phthalsäureanhydrid und 50 g Aluminiumchlorid an und erwärmt allmählich auf 75° . Reaktionsprodukt über das Ammonsalz. 2. Man übergießt 100 g gepulvertes Aluminiumchlorid mit 100 g Petroläther (Siedepunkt $60-70^\circ$), gibt eine Mischung von 100 g Phthalsäureanhydrid, 150 g *o*-Xylol und 100 g Petroläther hinzu und erwärmt 6—12 Stunden im Wasserbad. Dann zerlegt man das Reaktionsprodukt mit Wasser und 100 g roher Salzsäure. Man entfernt Petroläther und Xylol mit Wasserdampf, stellt das Ammoniumsalz dar und zerlegt es mit Schwefelsäure.



B. 15, 638; G. Heller, B. 43, 2891), erst bitter, dann sehr süß. Darstellung gleich der der *m*-Xylolphthaloylsäure.

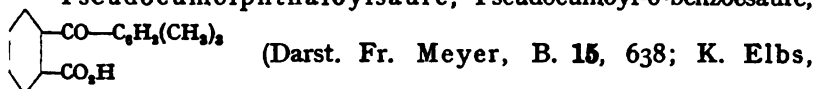


G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter, dann deutlich süß. Aus *p*-Äthyltoluol und Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise.

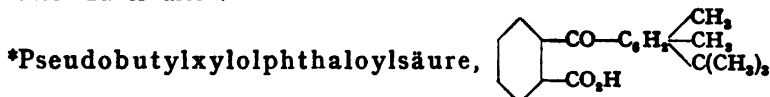


J. Gresly und Fr. Meyer, B. 15, 639), stark bitter, süßer Nachgeschmack zweifelhaft. Darstellung wie die der *m*-Xylolphthaloylsäure.

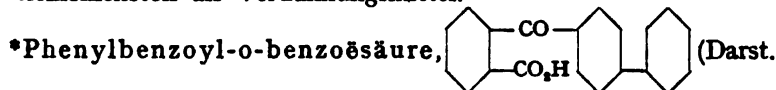
**Pseudocumol*phthaloylsäure, *Pseudocumoyl-o*-benzoësäure,



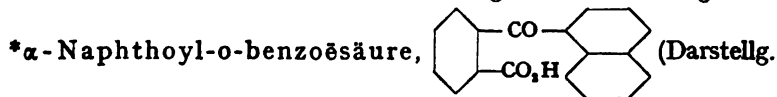
J. pr. N.F. 41, 122), stark bitter, dann süß. Man benutzt Petroläther als Verdünnungsmittel. Reinigung über das Ammonsalz, das feucht 2 Stunden auf 120° erhitzt oder mit Salzsäure zerlegt wird, um die freie Säure zu erhalten.



und stark süß. Aus *Pseudobutylxylol* und Phthalsäureanhydrid mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.



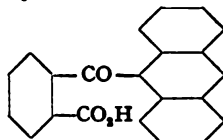
J. Kaiser, A. 257, 95; K. Elbs, J. pr. N.F. 41, 147) bitter, dann äußerst anhaltend und stark süß. Eine Lösung von *Diphenyl* und Phthalsäureanhydrid in *Ligroin* (Siedep. 90—100°) wird mit *Aluminiumchlorid* erhitzt. Die Säure wird aus ihrer *Sodalösung* fraktioniert ausgefällt.



G. Heller, Leipzig, D.R.P. 193961, Kl. 120, 19. September 1906; G. Heller und K. Schülke, B. 41, 3632; C. Graebe, A. 340, 249; S. Gabriel und J. Colman, B. 33, 448, 719), stark bitter, darauf süß. Man kondensiert 5 kg Phthalsäureanhydrid mit 6,5 kg *Naphtalin* mittels 10 kg *Aluminiumchlorids*. Als Verdünnungsmittel dienen 14 kg *Benzol*. Sobald die *Salzsäureentwicklung* nachläßt, bringt man — im Laufe von 15 Stunden — die Temperatur auf 75°. Auch

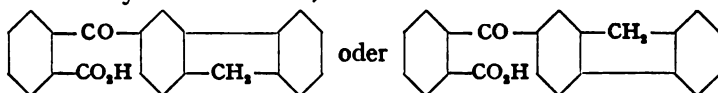
Schwefelkohlenstoff statt des Benzols ist anwendbar. Reinigung ev. das Baryumsalz.

*Anthracenphthaloylsäure, Anthroylbenzoësäure,



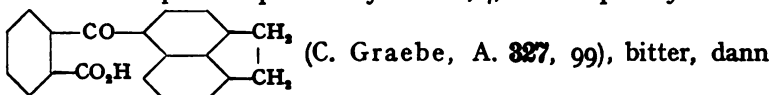
(Darst. G. Heller, Leipzig, D.R.P. 193961, Kl. 120, 19. September 1906; G. Heller und K. Schülke, B. 41, 3634; G. Heller und E. Grün, B. 45, 669), *brennend* bitter, dann sehr schwach süß. Man kocht ein Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid, 90 g Anthracen, 100 g Aluminiumchlorid und 200 g Benzol 24 Stunden lang.

*Fluorenoyl-o-benzoësäure,

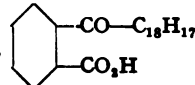


(Darst. G. Goldschmidt und A. Lipschitz, B. 36, 4034), *brennend* (schwach süßlich?). Zu einer heißen Mischung von 30 g Fluoren, Phthalsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ l Petroläther (60—70° Siedep.) fügt man 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid und kocht 2 Stunden lang. Man destilliert man $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit ab, isoliert die Säure in bekannter Weise und befreit sie durch etwas Sodalösung von Phthalsäure.

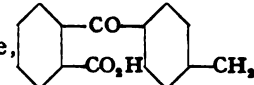
*Acenaphthenphthaloylsäure, 4,2'-Acenaphthoylbenzoësäure,



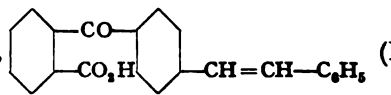
(C. Graebe, A. 327, 99), bitter, dann schwach süß. Zu einer kochenden Mischung von 10 g Acenaphthen, 11 g Phthalsäureanhydrid und 35—40 g Schwefelkohlenstoff fügt man allmählich Aluminiumchlorid und kocht 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden usw.

*Retenphthaloylsäure,  (Darst. G. Cohn, noch

publiziert), bitter (süßer Nachgeschmack zweifelhaft). Aus Retenphthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise.

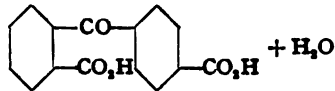
*Diphenylmethanphthaloylsäure, 

(Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert), *brennend* bitter, dann schwach süß. Darstellung aus Diphenylmethan und Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise.

*Styrolphthaloylsäure, 

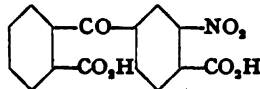
G. Cohn, noch nicht publiziert), *brennend* bitter, dann intensiv süß. Darstellung aus Styrol und Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise.

*Benzophenon-o,p'-dicarbonsäure,

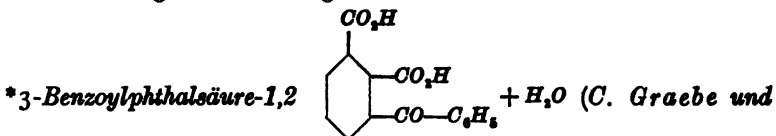


(Darst. H. Limpricht, A. **309**, 98; Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 80407, Kl. 12, 20. Oktober 1894), stark und rein süß. Man erhitzt p-Toluyl-o-carbonsäure in alkalischer Lösung mit Permanganatlösung auf dem Dampfbad bis zur Entfärbung. Das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt.

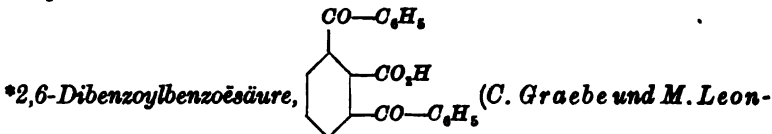
*m-Nitrobenzophenon-o,p'-dicarbonsäure,



(Darst. H. Limpricht, A. **299**, 309; **309**, 113), stark süß, dann stark bitterer Beigeschmack. Man oxydiert Nitro-p-toluyl-o-benzoësäure in alkalischer Lösung mit Permanganat.



M. Leonhardt, A. **290**, 230; C. Graebe und S. Blumenfeld, B. **30**, 1115), ohne charakteristischen Geschmack. Man kondensiert Hemimellit-säureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

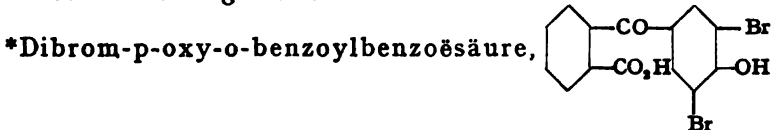


hardt, A. **290**, 235), ohne charakteristischen Geschmack. Aus Hemimellit-säureanhydrid und Benzol.

*p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure, 4'-Oxy-2-benzoylbenzoësäure,

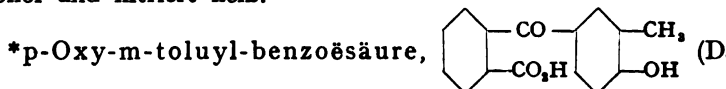


rein süß. Phenolphthaleinoxim, dargestellt durch Einwirkung von Hydroxylamin auf alkalische Phenolphthaleinlösung, wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht.



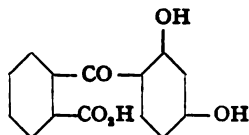
(Darst. P. Friedländer und A. Stange, B. **26**, 2261), süß, aber

weniger stark als die unbromierte Säure. Man kocht Tetrabromphthalin mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, verjagt dann Alkohol und filtriert heiß.



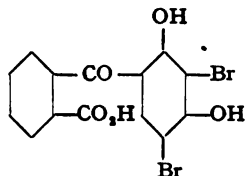
P. Friedländer und A. Stange, B. **26**, 2263), süß mit bitterem Beigeschmack. Man kocht o-Kresolphthaleinoxim mit verdünnter Schwefelsäure.

*2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure,

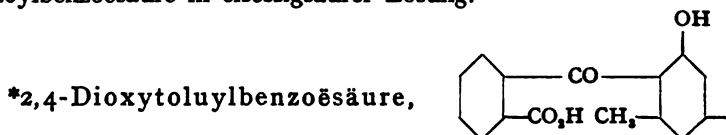


(Darst. A. Baeyer, A. **183**, 23), erst stark bitter, dann süß. Man dampft Fluorescein mit der 3fachen Menge Natriumhydrat und Wasser ein und erhitzt, bis die Schmelze bräunlich gelb geworden ist. Die Masse löst man sie in Wasser und säuert an.

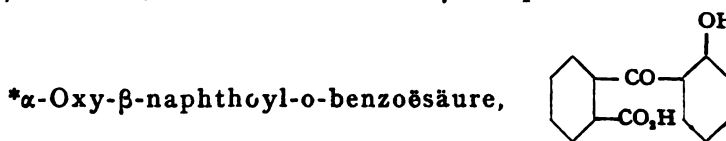
*3,5-Dibrom-2,4-dioxy-o-benzoylbenzoësäure,



(A. Baeyer, A. **183**, 56; R. und H. Meyer, B. **29**, 2624; G. Helbig, B. **28**, 315), erst bitter, dann süß. Man trägt Eosinkalium in die doppelte Menge auf 180° erhitzte 50 proz. Natronlauge ein oder bromiert Di-o-benzoylbenzoësäure in eisessigsaurer Lösung.

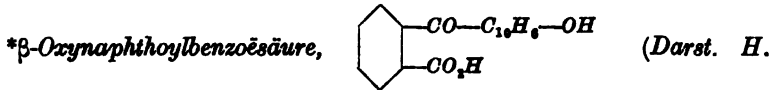


(Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert; cf. R. und H. Meyer, B. **26**, 2628), erst bitter, dann süß. Man erhitzt γ-Orcinphthalin mit Natronlauge ein.



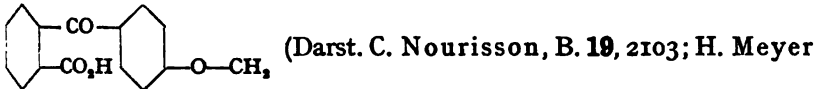
(Chr. Deichler, Berlin, und Ch. Weizmann, Genf, D.R.P. 134 411, Kl. 12q, 14. September 1900; dieselben, B. **36**, 559), geschmacklos. Man kocht das Natriumsalz bitter, dann deutlich süß. Man erhitzt eine Mischung von 10 kg α-Naphthol, 10 kg Phthalsäureanhydrid, 10 kg krystallisierter Borsäure

und 60 kg 90 proz. Schwefelsäure 2 Stunden auf 120—125°. 2. Man läßt 150 g Borsäure mit 50 g Phthalsäureanhydrid zusammensintern, pulvert und reibt mit einem Gemisch von 50 g α -Naphthol und 50 g Borsäure zusammen. Man erhitzt auf 170°, dann auf 190° und erhält 1 Stunde auf dieser Temperatur.



Walder, B. 16, 304), geschmacklos. Man oxydiert β -Dinaphthol in alkalischer Lösung mit Permanganat.

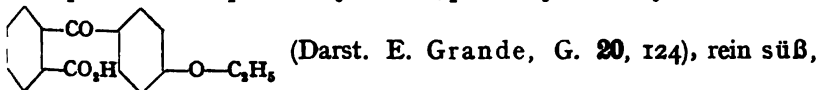
*p-Methoxy-o-benzoylbenzoësäure, p-Anisol-phthaloylsäure



und R. Turnau, M. 30, 486), rein süß. In ein Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid und 150 g Anisol trägt man erst 40 g, dann noch 30—30 g Aluminiumchlorid ein. Dann erwärmt man $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade.

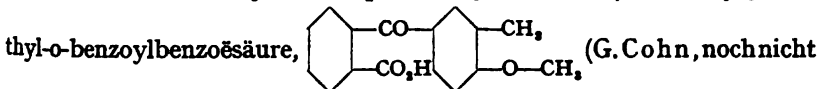
Man erwärmt 100 g Phthalsäureanhydrid, 85 g Anisol und 150 g Nitrobenzol gelinde und gibt rasch 95 g Aluminiumchlorid zu. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbade. Hierauf zersetzt man mit Wasser und Salzsäure und extrahiert die Säure mit verdünntem Ammoniak.

*p-Phenetol-phthaloylsäure, p-Äthoxy-o-benzoylbenzoësäure,



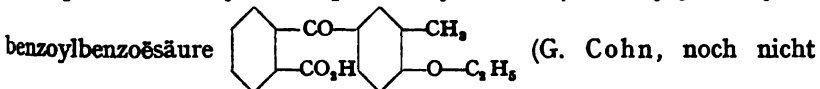
aber weniger stark als Anisol-phthaloylsäure. Man versetzt ein Gemisch von 75 g Phenetol und 30 g Phthalsäureanhydrid erst mit 25 g, dann noch mit 20 g Aluminiumchlorid. Man erwärmt 1½ Stunden auf dem Wasserbade.

*o-Kresolmethyläther-phthaloylsäure, 4'-Methoxy-3'-methyl-o-benzoylbenzoësäure,

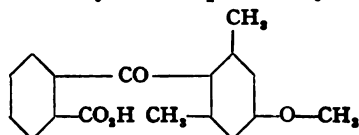


publiziert), erst bitter, dann schnell und stark süß. Aus o-Kresolmethyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

*p-Kresoläthyläther-phthaloylsäure, 4'-Äthoxy-3'-methyl-o-



publiziert), bitter, dann schwach süß. Aus p-Kresoläthyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

* *s,m*-Xylenolmethyläther-phthaloylsäure,

(G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter, dann süß. Aus *s,m*-Xylenolmethyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

* Diphenyläther-phthaloylsäure, 4'-Phenoxy-*o*-benzoylbenzoesäure,

säure, (G. Cohn, noch nicht publiziert)

brennend bitter, dann sehr schwach süßlicher Nachgeschmack. Diphenyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

* α -Methoxynaphthoyl-*o*-benzoesäure, α -Naphtholmethyläther-phthaloylsäure,

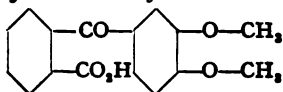
säure, (G. Cohn, noch nicht publiziert),

bitter. Aus gleichmolekularen Mengen α -Naphtholmethyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf bekanntem Wege.

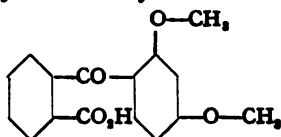
* β -Methoxynaphthoyl-*o*-benzoesäure, Nerolin-phthaloylsäure,

säure, (G. Cohn, noch nicht publiziert)

äußerst stark! und rein süß. Man kondensiert β -Naphtholmethyläther mit Phthalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstofflösung.

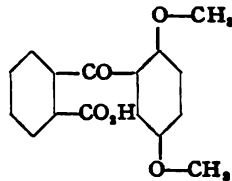
* 3',4'-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoesäure,

(Darst. K. Lagodzinski, B. 28, 117), schwach süß (nicht bitter). Aus Veratrol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

* 2',4'-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoesäure,

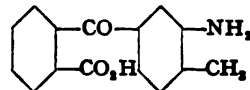
(Darst. W. H. Perkin jun. und R. Robinson, Soc. **93**, 510), stark bitter und nach einiger Zeit süß. Ein Gemisch von 15 g Phthalsäureanhydrid, 20 g Resorcindimethyläther, 20 g Aluminiumchlorid und 100 g Schwefelkohlenstoff wird 4 Stunden lang gekocht.

*2',5'-Dimethoxy-o-benzoylbenzoësäure,



(Darst. K. Lagodzinski, B. **28**, 117), erst bitter, dann süß. Man kocht äquimolekulare Mengen Hydrochinondimethyläther und Phthalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff 3—4 Stunden.

*m-Amino-p-toluylo-benzoësäure,



(Darst. H. Limpricht, A. **299**, 314), äußerst schwach süß (Verunreinigung?). Man reduziert m-Nitro-p-toluylo-benzoësäure mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure.

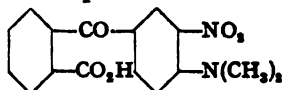
p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure, 4'-Dimethyl-

amino-benzophenoncarbonsäure-2,, (r. A. Haller

und A. Guyot, Bl. [3] **25**, 168; C. r. **126**, 1248. 2. H. Limpricht, A. **300**, 229), sehr süß. 1. Zu 200 g heißem Dimethylanilin gibt man 800 g Schwefelkohlenstoff und darauf allmählich 200 g Aluminiumchlorid. Zu der entstandenen Doppelverbindung fügt man schnell in mehreren Portionen 100 g Phthalsäureanhydrid. Ab und zu muß man den verdunsteten Schwefelkohlenstoff ergänzen. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde gießt man die Flüssigkeit von dem teerigen Bodensatz ab, wäscht ihn mit Schwefelkohlenstoff und zersetzt ihn mit einem Gemisch von 100 g konz. Schwefelsäure und 400 g Wasser. Dann verdünnt man auf 20 l.

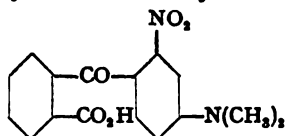
2. Man gibt zu einem Gemisch von 45 g Phthalsäureanhydrid, 37 g Dimethylanilin und 200 g Schwefelkohlenstoff allmählich 40 g Aluminiumchlorid, kocht 3—4 Stunden, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und treibt Schwefelkohlenstoff und Base mit Dampf über. Die Säure wird mit Wasser gewaschen und aus heißer verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

3'-Nitro-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure, 3'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenoncarbonsäure-2



(A. Haller und M. Guyot, Bl. [3] 15, 551; 25, 512; C. r. 122, H. Limpricht und H. Seyler, A. 307, 308), erst bitter, dann außerordentlich süß. 1. Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure wird in berechneter Menge rauchender Salpetersäure in essig- oder schwefelsaurer Lösung unter Kühlung nitriert. 2. Man gießt zu einer Lösung einer Aminosäure in 10 Teilen konz. Schwefelsäure bei 0° eine Lösung von Salpeter (1 Mol) in 5 Teilen konz. Schwefelsäure.

*2'-Nitro-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure,



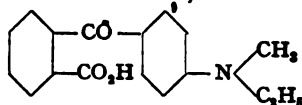
(G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter. Man kondensiert m-Dimethylanilin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

p-Diäthylamino-o-benzoylbenzoesäure, 4'-Diäthylamino-

benzophenoncarbonsäure-2 (A. Haller

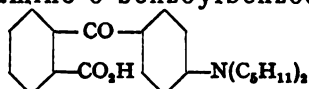
A. Guyot, Bl. [3] 25, 172; C. r. 126, 1250), süß. „Comme son homologue inférieur, ce composé possède une saveur sucrée.“ Darstellung analog der p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure.

*p-Methyläthylamino-o-benzoylbenzoesäure, 4'-Methyläthylamino-benzophenoncarbonsäure-2,



(G. Cohn, noch nicht publiziert), stark süß, ohne bitteren Nachgeschmack. Natriumsalz schwach bitter, dann äußerst süß. Man kocht ein Gemisch von 5 Teilen Methyläthylanilin und 4,5 Teilen Phthalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

*p-Diisoamylamino-o-benzoylbenzoesäure,



(G. Cohn, noch nicht publiziert), *brennend* süß. Aus Diisoamylanilin und Phthalsäureanhydrid.

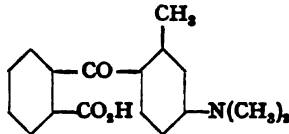
p-Äthylbenzylamino-o-benzoylbenzoesäure, 4'-Äthylbenzyl-

benzylamino-benzophenoncarbonsäure-2, (A. Haller und A. Guyot, Bl. [3] 25, 173; Soc. anon. des mat-

colorantes et prod. chimiques de St. Denis, Paris, D.R.P. 114 197, Kl. 31, Juli 1898), süß, aber viel weniger als die Dimethyl- und Diä-

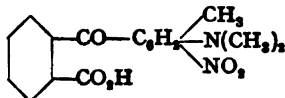
amino-benzoylbenzoësäure. Zu einer Lösung von 200 g Äthylbenzyl-anilin in 800 g Schwefelkohlenstoff gibt man 130 g Aluminiumchlorid und dann 80 g Phthalsäureanhydrid. Man zersetzt die untere Schicht des Reaktionsgemisches mit Wasser. Die Säure wird in Sodalösung mit Tierkohle entfärbt und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

*2'-Methyl-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure,



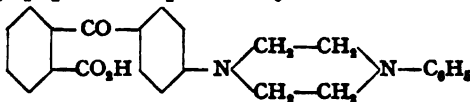
(G. Cohn, noch nicht publiziert), *geschmacklos*. Natriumsalz erst bitter, dann stark süß. Man erwärmt ein Gemisch von 5,4 g Dimethyl-m-toluidin, 5,5 g Aluminiumchlorid und 6 g Phthalsäureanhydrid in Schwefelkohlenstofflösung und verarbeitet das Reaktionsprodukt in bekannter Weise. Zur Isolierung und Reinigung der Säure dient zweckmäßig ihr Chlorhydrat.

Nitro-2'-methyl-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure,

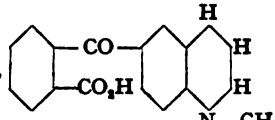


(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz stark bitter. Mannitriert 2'-Methyl-4'-dimethylamino-o-benzoylbenzoësäure.

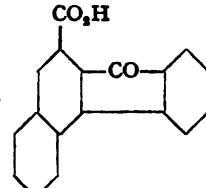
*Diphenylpiperazin-phthaloylsäure,



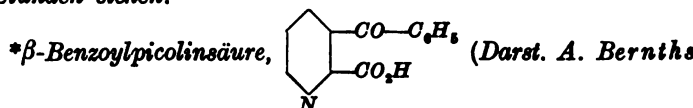
(G. Cohn, noch nicht publiziert), schwach süß mit schwach bitterem Vorgeschmack (Natriumsalz). Aus Phthalsäureanhydrid und Diphenylpiperazin nach bekanntem Schema.

*Kairolinphthaloylsäure,  (G. Cohn,

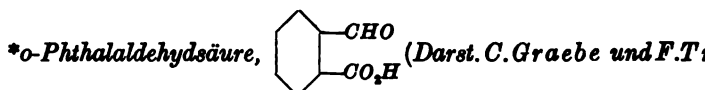
noch nicht publiziert). Die freie Säure wie ihr Natriumsalz schmecken erst bitter, dann stark süß. Man kocht ein Gemisch von 5 g Kairolin, 4g Phthalsäureanhydrid und 4,5g Aluminiumchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Schwefelkohlenstoff. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in bekannter Weise.

*Allochrysoketoncarbonsäure,  (Darst. H. Stobbe,

B. 40, 3383), fast geschmacklos, jedenfalls nicht süß. Man löst 1-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure und 48 Stunden stehen.

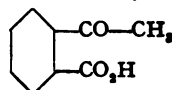


H. Mettegang, B. 20, 1208; A. Kirpal, M. 27, 371), ohne charakteristischen Geschmack. Darstellung durch Kondensation von Picolin mit Benzol mittels Aluminiumchlorids.

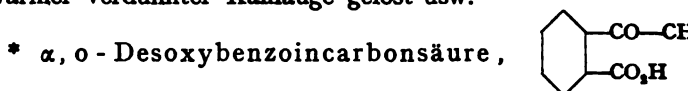


B. 31, 375), nicht charakteristisch. Phthalonsaures Natrium wird mit Natriumbisulfatlösung behandelt.

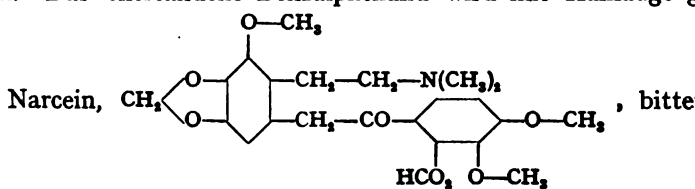
Acetophenon-*o*-carbonsäure, *o*-Acetylbenzoësäure,



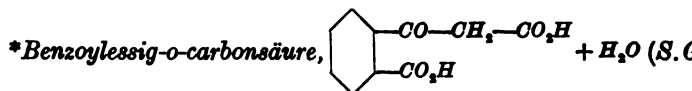
(S. Gabriel, B. 17, 2522; S. Gabriel und A. Michael, B. 10, 1018), rein süß. Man kocht eine Mischung von 1 Teil Phthalsäureanhydrid, 1 Teil Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{3}$ Teil Natriumacetat (geschmolzen) 7 Stunden lang, fügt dann das doppelte Volumen Eisessig hinzu und verdünnt die Flüssigkeit in viel kochendes Wasser. Der durch Vakuumdestillation gereinigte Niederschlag von Methylphenthalid wird in warmer verdünnter Kalilauge gelöst usw.



(S. Gabriel und A. Michael, B. 11, 1018), schwach bitter, dann süß. Man erhitzt ein Gemisch von 100 g Phenyllessigsäure, 110 g Essigsäureanhydrid und 2,5 g geschmolzenem Natriumacetat ca. 2 Stunden lang, indem man dafür sorgt, daß das abgespaltene Wasser abdestillieren kann. Das entstandene Benzalphenthalid wird mit Kalilauge gelöst usw.

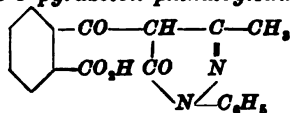


styptisch, siehe S. 481.



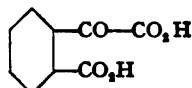
und A. Michael, B. 10, 1553), ohne ausgeprägten Geschmack. Aus Phthalylessigsäure mit Alkalien.

*1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-phthalolsäure,



(?) (Darst. cf. E. Knorr, A. 238, 157), ohne charakteristischen Geschmack.

*Phthalonsäure, Phenylglyoxyl-o-carbonsäure,

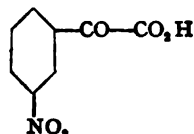


(Darst. C. Graebe, und F. Trümper, B. 31, 370), bitter. Man kocht 100 g Naphthalin und 625 g Kaliumpermanganat mit $6\frac{1}{4}$ l Wasser 3 bis 4 Stunden lang. Das Filtrat wird konzentriert, nach Zusatz von 230 g konz. Schwefelsäure zur Trockne gebracht und der Rückstand ausgeäthert. Phthalsäure wird durch ihre Schwerlöslichkeit von Phthalonsäure getrennt.

Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{—CO—CO}_2\text{H}$ (J. J. Berzelius, A. 13, 61; C. Völckel, A. 89, 67; Fehling, II, 216), brennend, scharf sauer, später bitter. Ammonsalz bitter.

*Phenylbrenztraubensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CO—CO}_2\text{H}$ (E. Erlenmeyer jun., A. 271, 174; ders. und N. Knight, B. 27, 2222), nicht süß. Man kocht Phenylcyanbrenztraubensäureäther längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1).

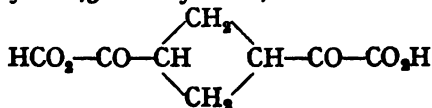
m-Nitrobenzoylameisensäure,



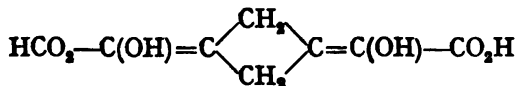
(L. Claisen und

C. M. Thompson, B. 12, 1945). „Ihr eigentümlich ist ein stark bitterer, auch ihren Salzen zukommender Geschmack.“ Siehe S. 166.

Tetramethylen-1,3-dioxalylsäure,



oder



(O. Kaltwasser, B. 29, 2273), bitter, siehe Seite 371.

*β-Benzoylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (Darst. E. Burcker, A. ch. [5] 28, 435), schwach bitter. Man läßt eine Mischung von 1 Teil Bernsteinsäureanhydrid, 10 Teilen Benzol und $1\frac{1}{2}$ Teilen Aluminiumchlorid 4 Tage lang stehen. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit sehr verdünnter Salzsäure und schüttelt mit kleinen Mengen Kalilauge die Benzoylpropionsäure aus der Benzollösung aus.

Acetonyllävulinsäure,

$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
 (E. A. Kehrer und P. Igler, B. **32**, 1176), stark sauer, *kühler*
 schwach bitterem Nachgeschmack. 10 g Furalaceton werden in
 95 proz. Alkohol und 10 g konz. Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasser-
 bade erwärmt.

Phenacyllävulinsäure,


$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
 (E. A. Kehrer und P. Igler, B. **32**, 1178). „Sie schmeckt, wohl
 ihrer geringen Löslichkeit, kaum sauer, deutlich bitter.“ Fural-
 phenon wird mit Alkohol und Salzsäure erwärmt.

Diphenacylcyanessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2)_2\text{C}$ $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (T.
 Bl. [3] **15**, 1008), bitter. Natriumcyanessigester wird mit 12
 acetophenon umgesetzt.

Dehydrocholsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}$ $\begin{matrix} \text{—CO}_2\text{H} \\ \text{—COH} \\ \text{—COH} \\ \text{—CO} \end{matrix}$ (O. Hammersten, B.
 Lassar-Cohn, H. **16**, 493; B. **32**, 683), bitter. Man oxydiert Cholsäure
 mit 10 proz. Chromsäurelösung in Eisessiglösung bei 40–50°C
 mit Brom.


Biliansäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{31}$ $\begin{matrix} (\text{CO}_2\text{H})_3 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ (P. T. Clève, Bl. [2] **35**, 37)


Lassar-Cohn, B. **32**, 683), nicht bitter. Man oxydiert Cholsäure
 Dehydrocholsäure mit Chromsäuregemisch.

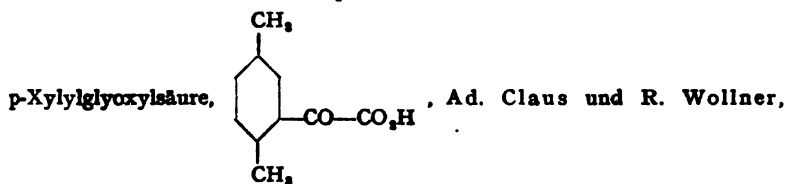
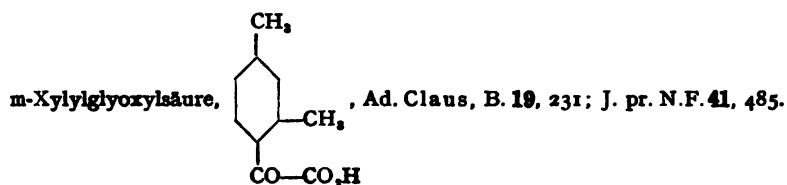
Benzochinonessigsäure,  $\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (C. Th. Mörner,
 310) schwach sauer, dann bitter.

Die nachfolgende Tabelle umfaßt in einiger Vollständigkeit
 jenen Ketonsäuren, deren Geschmack für unsere Zwecke von Wichtig-
 keit sein könnte. Vielleicht hat einer oder der andere Forscher Ge-
 heit, den Geschmack hierher gehöriger Substanzen festzustellen.

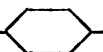
Benzoylameisensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CO}_2\text{H}$, C. Glücksmann, M. **1**
 und zahlreiche Halogen-, Nitro- und Aminoderivate (Beilstein, II, 16)

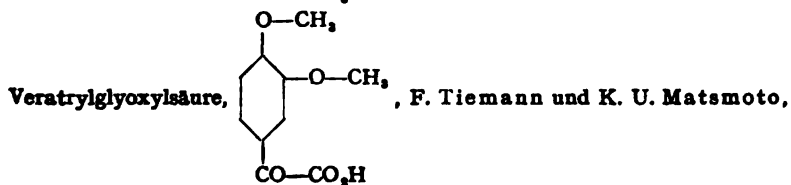
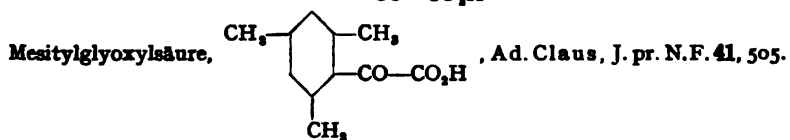
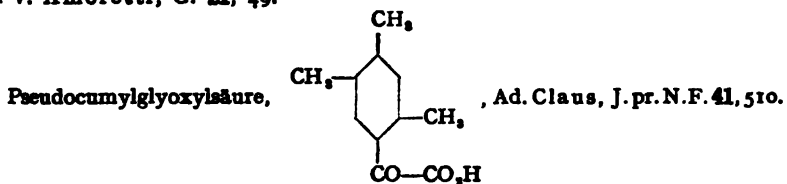
p-Tolyglyoxylsäure, $\text{CH}_3\text{—}$  $\text{—CO—CO}_2\text{H}$, L. Roser, B. **14**

o-Xylylglyoxylsäure,  $\text{—CO—CO}_2\text{H}$, K. Buchka und P. H. Irish, B. **2**

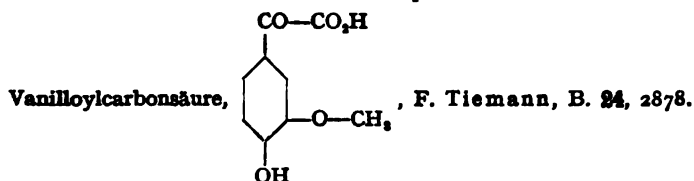
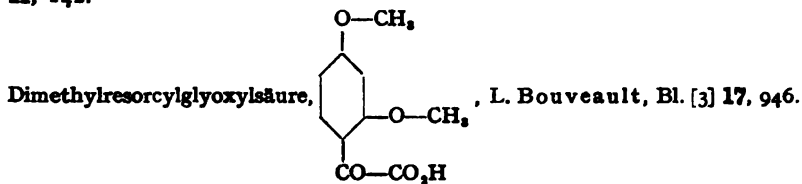


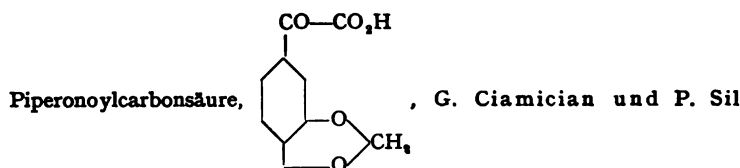
B. 18, 1859.

p-Isopropylbenzoylameisensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ -CO-CO₂H, M. Filetti und V. Amoretti, G. 21, 49.

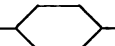


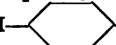
B. 11, 142.

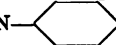





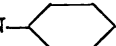
B. 23, 1160.

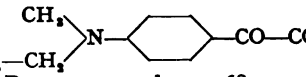
p-Aminophenylglyoxylsäure, NH_2 -, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021, Kl. 12q, 5. April 1900.

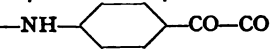
p-Methylaminophenylglyoxylsäure, CH_3 -NH-, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 168, Kl. 12q, 11. April 1900.

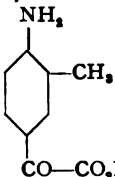
p-Dimethylaminophenylglyoxylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021 und 117 168.

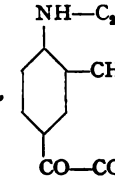
p-Äthylaminophenylglyoxylsäure, C_2H_5 -NH-, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

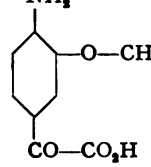
p-Diäthylaminophenylglyoxylsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

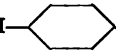
p-Methylbenzylaminophenylglyoxylsäure, , C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021 und 117 168.

Äthylen-bis-p-aminophenylglyoxylsäure, $(\text{CH}_2)_2$ -NH-, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

p-Amino-m-tolylglyoxylsäure, , C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021 und 117 168.

p-Äthylamino-m-tolylglyoxylsäure, , C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

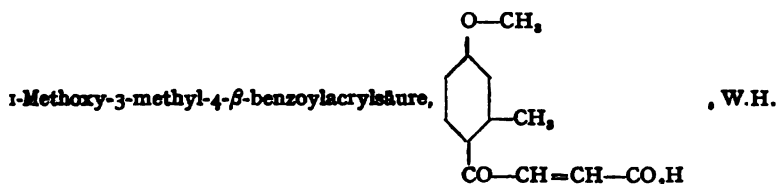
p-Amino-m-methoxy-phenylglyoxylsäure, , C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

p-Phenylamino-phenylglyoxylsäure, C_6H_5 -NH-, C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 117 021.

Benzoylessigsäure, $C_6H_5-CO-CH_2-CO_2H$, A. Baeyer und W. H. Perkin jun., B. 16, 2128.

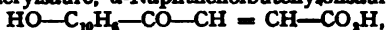
Benzoylbrenztraubensäure, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CO_2H$, O. Mumm und G. Münchmeyer, B. 43, 3341.

Benzoylacrylsäure, $C_6H_5-CO-CH=CH-CO_2H$, H. v. Pechmann, B. 15, 885.

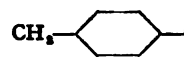


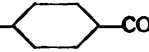
Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley, Soc. 91, 1640.

α -Oxynaphthoylacrylsäure, α -Naphthenolbutenylsäure,

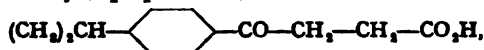


R. Burckhardt, B. 18, 2868.

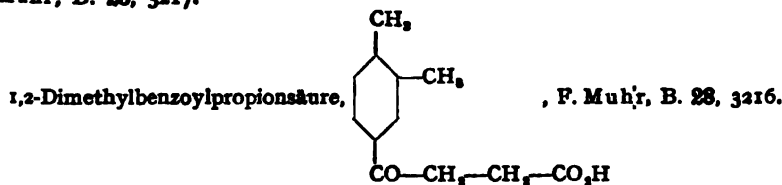
p-Toluyll- β -propionsäure, CH_3 --CO-CH2-CH2-CO2H, Ad. Claus, B. 20, 1378; H. Limpricht, B. 312, 110.

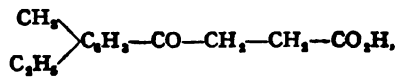
p-Äthylbenzoyll- β -propionsäure, C_2H_5 --CO-CH2-CH2-CO2H, F. Muhr, B. 28, 3217.

p-Isopropylbenzoyll- β -propionsäure,



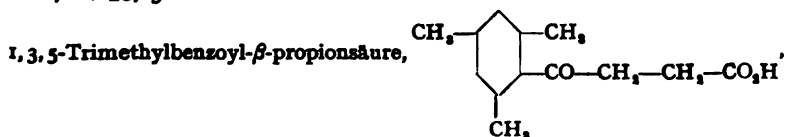
F. Muhr, B. 28, 3217.

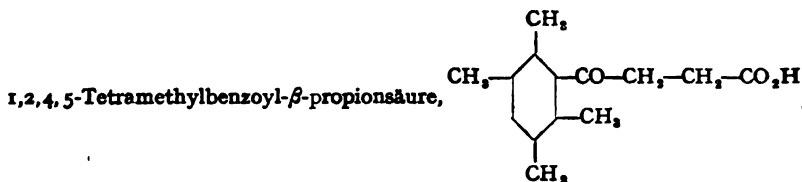


1-Methyl-2-äthylbenzoyllpropionsäure,  , F. Muhr, B. 28, 3217.

1-Methyl-methoäthylbenzoyllpropionsäure,  , F. Muhr, B. 28, 3217.

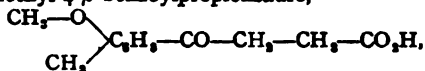
1,2,3-Trimethylbenzoyll- β -propionsäure, $(CH_3)_3C_6H_3-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$, F. Muhr, B. 28, 3216.



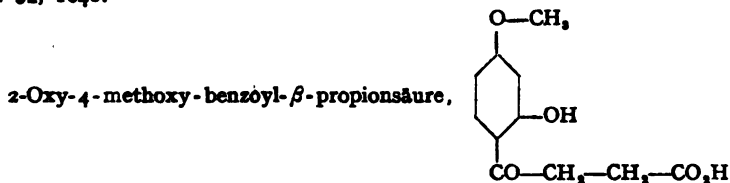


F. Muhr, B. 28, 3217.

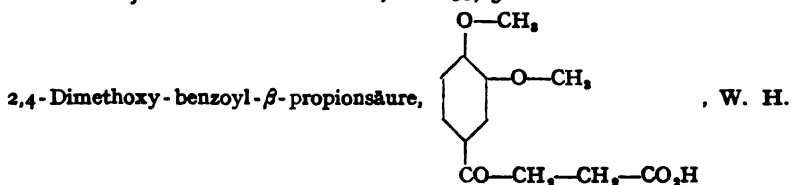
1-Methoxy-3-methyl-4- β -benzoylpropionsäure,



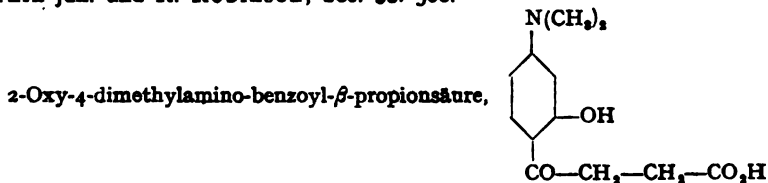
W. H. Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley, Soc. 91, 1640.



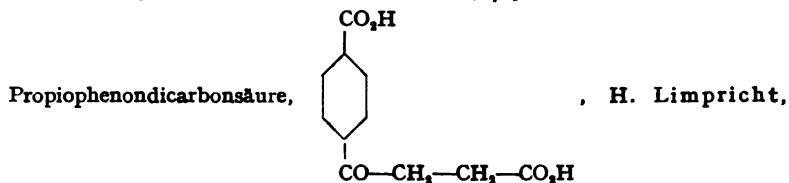
W. H. Perkin jun. und R. Robinson, Soc. 93, 508.



Perkin jun. und R. Robinson, Soc. 93, 506.



A. Weinschenk; Ztschr. f. Farb. u. Textilind. 2, 409.



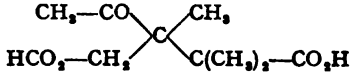
A. 319, 112.

α -Äthyl- β -benzoylpropionsäure u. a. m., Beilstein II.

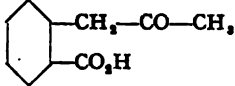
β -Acetylglutarsäure, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H})_2$, R. Fittig und E. Roth, A. 314, 21.

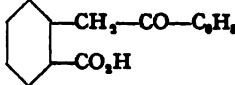
β -Butyrylglutarsäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{-CO-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H})_2$, R. Fittig und T. Guttrie, A. 314, 43.

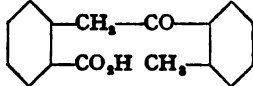
β -Isobutyrylglutarsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H})_2$, R. Fittig und T. Guttrie, A. 314, 55.

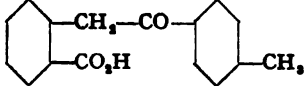
β -Acettrimethylglutarsäure, , R. Fittig und H. Salomon, A. **314**, 92.

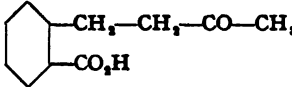
β -Benzoylglutarsäure, $C_6H_5-CO-CH(CH_2-CO_2H)_2$, R. Fittig und H. Salomon, A. **314**, 62.

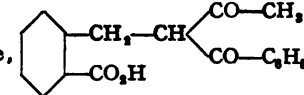
Methylbenzylketon-o-carbonsäure, , J. Gottlieb, B. **32**, 965

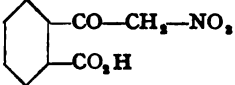
β ,o-Desoxybenzoin-carbonsäure, , S. Gabriel, B. **18**, 2445.

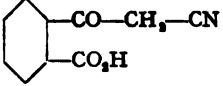
o-Methyl-desoxybenzoin-o-carbonsäure, , F. Bethmann, B. **32**, 1110.

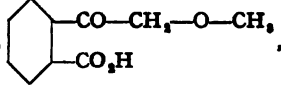
p-Methyl-desoxybenzoin-o-carbonsäure, , C. A. Harper, B. **29**, 2547.

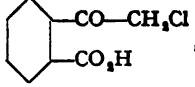
Benzylacetone-o-carbonsäure, , C. Bülow, A. **236**, 192.

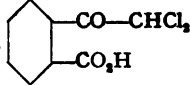
Benzoylacetone-benzyl-o-carbonsäure, , C. Bülow und B. Koch, B. **37**, 587.

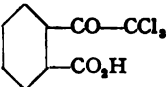
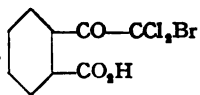
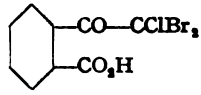
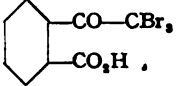
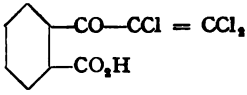
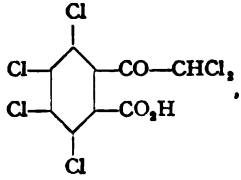
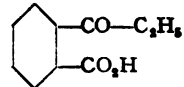
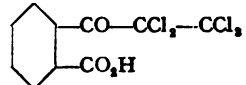
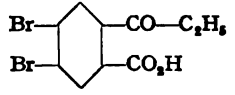
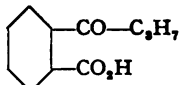
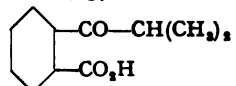
Nitroacetophenon-o-carbonsäure, , S. Gabriel, B. **36**, 575.

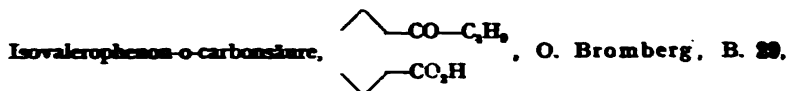
2^a-Cyanacetophenon-o-carbonsäure, , P. T. Müller, A. ch. [7] 1, 498.

Methoxyacetophenon-o-carbonsäure, , Th. Zincke und M. Latten, A. **268**, 292.

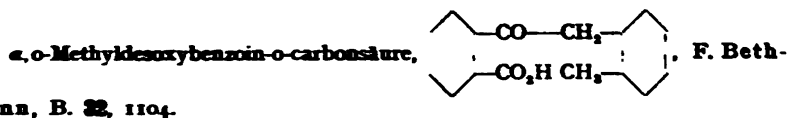
2^a-Chloracetylbenzoesäure, Chloracetophenoncarbonsäure, , Th. Zincke und J. Cooksey, A. **255**, 378.

2^a,2^a-Dichloracetylbenzoesäure, , Th. Zincke u. J. Cooksey, A. **255**, 384; Th. Zincke und M. Latten, A. **268**, 295.

- $2^2, 2^2, 2^2$ -Trichloracetylbenzoësäure, , S. Gabriel und A. Michael, B. 10, 1556.
- $2^2, 2^2, 2^1$ -Dichlorbromacetylbenzoësäure, , Th. Zincke und C. Gerland, B. 21, 2400.
- $2^2, 2^2, 2^1$ -Chlordibromacetylbenzoësäure, , Th. Zincke und C. Gerland, B. 21, 2400.
- $2^2, 2^2, 2^1$ -Tribromacetylbenzoësäure, , S. Gabriel und A. Michael, B. 10, 1555.
- Trichloracrylphenon-o-carbonsäure, , Th. Zincke und J. Cooksey, A. 255, 372.
- $2^2, 2^2$ -Dichloracetyl-tetrachlorbenzoësäure, , Th. Zincke und H. Günther, A. 272, 264.
- Propiophenon-o-carbonsäure, , J. Gottlieb, B. 32, 958; A. Daube, B. 38, 206; H. Simonis und K. Arand, B. 42, 3725.
- Pentachlorpropiophenon-o-carbonsäure, , Th. Zincke und J. Cooksey, A. 255, 376.
- $3,4$ -Dibrompropiophenon-o-carbonsäure, , H. Simonis und K. Arand, B. 42, 3726.
- n-Butyrophenon-o-carbonsäure, , O. Bromberg, B. 29, 1437; H. Simonis und K. Arand, B. 42, 3726.
- Isobutyrophenon-o-carbonsäure, , W. Roser, B. 17, 2777; P. Gucci, G. 23, II., 501.



1440.



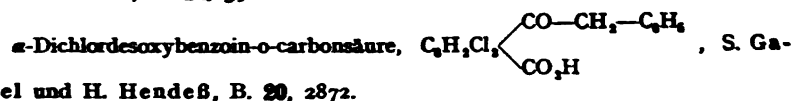
mann, B. 22, 1104.



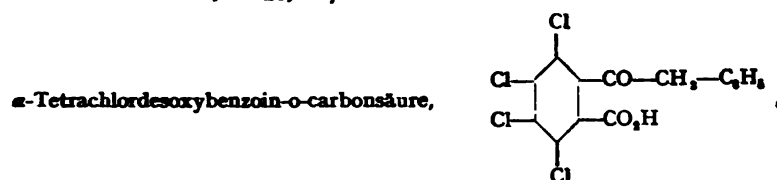
E. Heilmann, B. 23, 3159.



A. Ruhemann, B. 24, 3966.

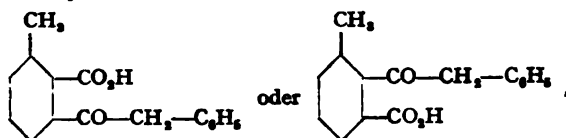


briel und H. Hendeß, B. 20, 2872.

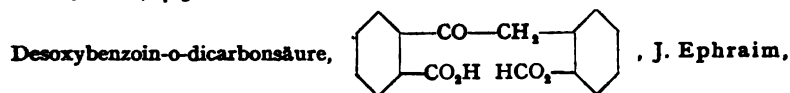


S. Gabriel und H. Hendeß, B. 20, 2871.

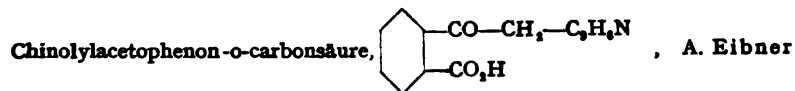
3-Methyldeoxybenzoin-o-carbonsäure,



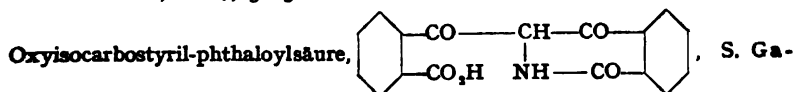
E. Müller, B. 42, 425.



B. 24, 2820.

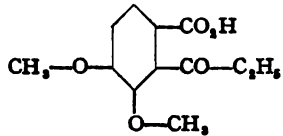


und K. Hofmann, B. 37, 3015.

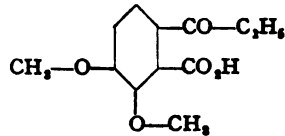


briel und J. Colman, B. 35, 2423.

Dimethoxypropiophenon-o-carbonsäure,

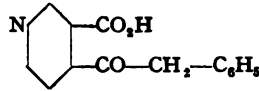


und



H. Simonis und K. Arand, B. 42, 3728.

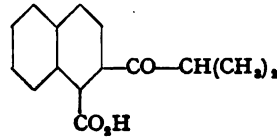
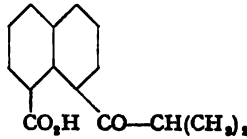
4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure,



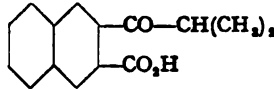
B. Fels,

B. 37, 2143.

Isobutyrylnaphthoesäuren,

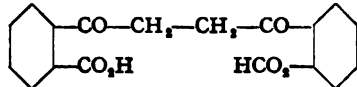


und



M. Freund und K. Fleischer, Ch. Z. 1911, 649.

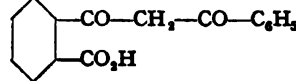
Äthylbenzoyl-o-carbonsäure,



S. Ga-

brüel und A. Michael, B. 10, 561.

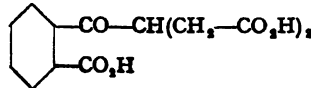
Acetophenonphthaloylsäure,



E. Schwerin,

B. 27, 106.

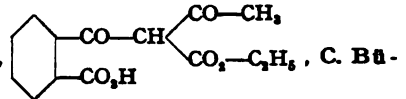
β -Phthaloylglutarsäure,



R. Fittig

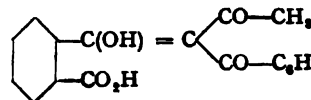
und O. Gottsche, A. 314, 77.

Benzoyl-o-carbonsäure-acetessigester,



low, B. 33, 474.

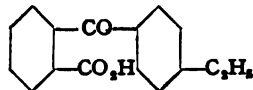
Phthalylbenzoylacetone,



C. Bülow und B.

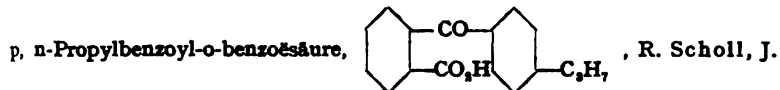
Koch, B. 37, 577.

p-Äthylbenzoyl-o-benzoesäure,

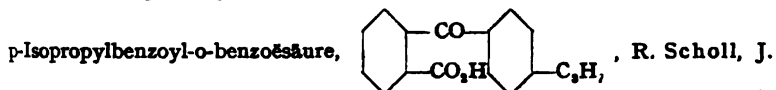


R. Scholl, J.

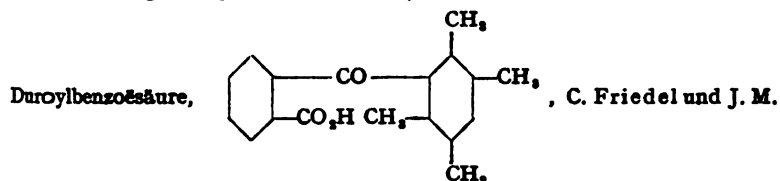
Potschiwuscheg und J. Lenko, M. 32, 691.



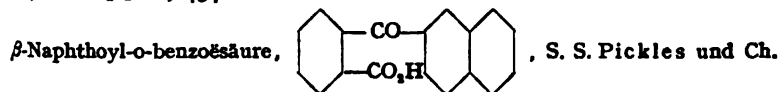
Potschiwuscheg und J. Lenko, M. 32, 698.



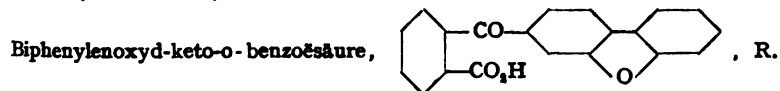
Potschiwuscheg und J. Lenko, M. 32, 705.



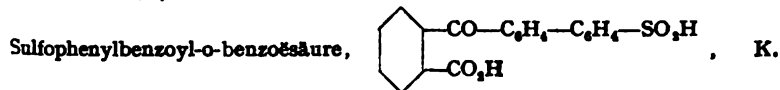
Crafts, A. ch. [6] 14, 454.



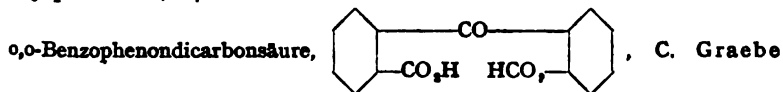
Weizmann, P. Ch. S. 20, 201.



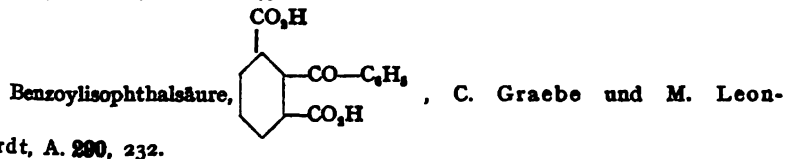
Stümmer, M. 23, 411.



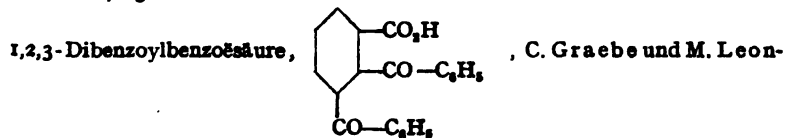
Elbs, J. pr. N.F. 41, 146.



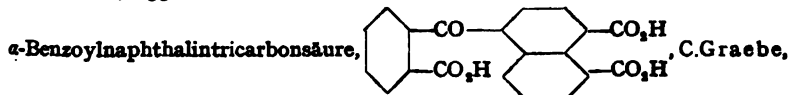
und P. Juillard, A. 242, 243.



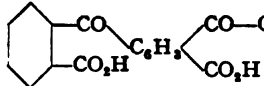
hardt, A. 290, 232.

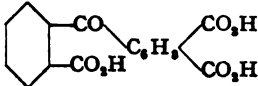


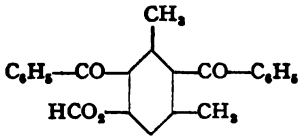
hardt, A. 290, 233.

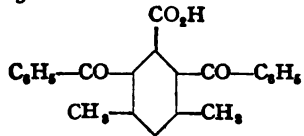


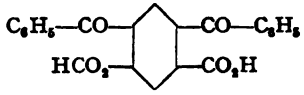
A. 327, 101.

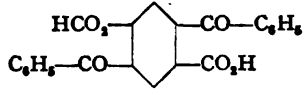
Phthaloyltoluybenzoesäure,  , H. Limpricht, A. 312, 108.

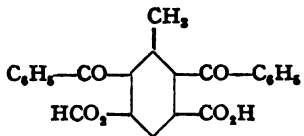
Phthaloylphthalsäure,  + H₂O, H. Limpricht, A. 312, 104.

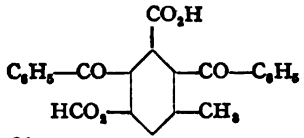
a-Dibenzoylmesitylsäure,  , W. H. Mills und T. H. Easterfield, Soc. 81, 1311.

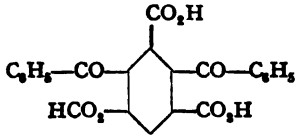
s-Dibenzoylmesitylsäure,  , W. H. Mills und T. H. Easterfield, Soc. 81, 1311.

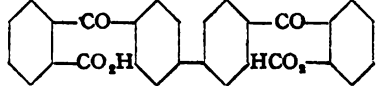
1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure,  , E. Philippi, M. 32, 633.

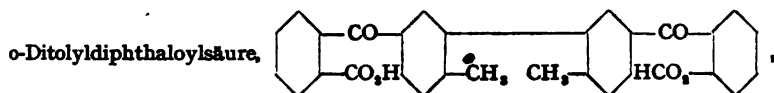
1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonsäure,  , E. Philippi, M. 32, 633.

s-Dibenzoyluvitinsäure,  , W. H. Mills und T. H. Easterfield, Soc. 81, 1311.

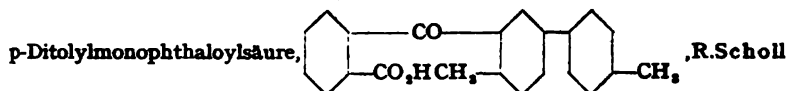
a-Dibenzoyluvitinsäure,  , W. H. Mills und T. H. Easterfield, Soc. 81, 1311.

Dibenzoyltrimesinsäure,  , W. H. Mills und T. H. Easterfield, Soc. 81, 1311.

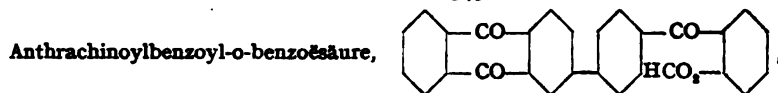
Diphenyldiphthaloylsäure,  , R. Scholl und W. Neovius, B. 44, 1076.



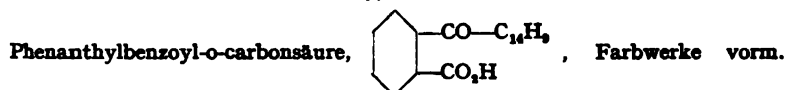
R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1091.



und Chr. Seer, B. 44, 1091; Chr. Seer, M. 33, 543.

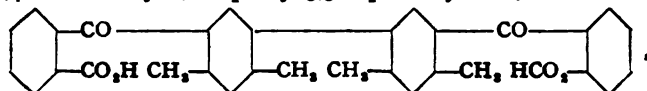


R. Scholl und W. Neovius, B. 44, 1077.



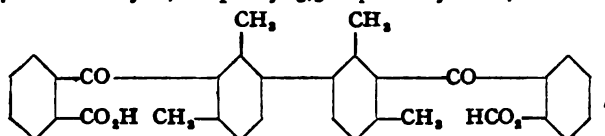
Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 194 328, Kl. 120, 28. Oktober 1606; G. Heller und E. Grünthal, B. 45, 669.

2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure,



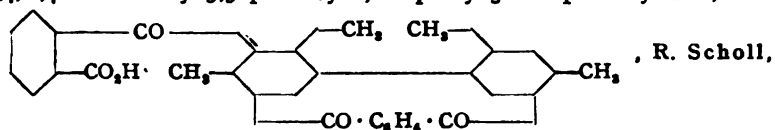
R. Scholl, K. Liese, K. Michelson und E. Grunewald, B. 43, 515.

2,4,2',4'-Tetramethyl-5,5'-phthaloyl-1,1'-diphenyl-3,3'-diphthaloylsäure,

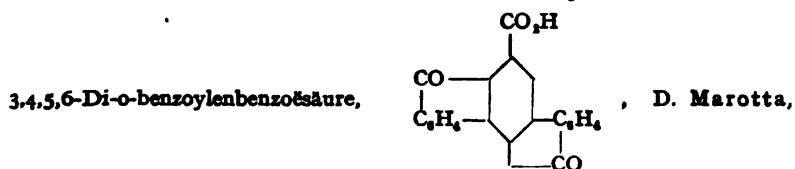


R. Scholl, K. Liese, K. Michelson und E. Grunewald, B. 43, 515.

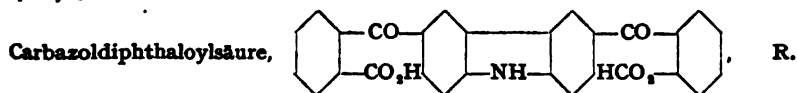
2,4,2',4'-Tetramethyl-5,5'-phthaloyl-1,1'-diphenyl-3-monophthaloylsäure,



K. Liese, K. Michelson und E. Grunewald, B. 43, 516.

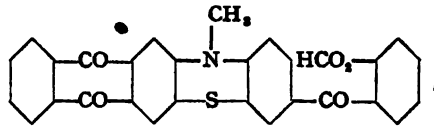


G. 41, II, 62.



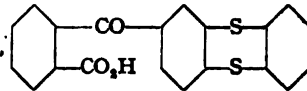
Scholl und W. Neovius, B. 44, 1250.

6,7-Phthaloyl-m-methylthiodiphenylamin-2-phthaloylsäure,



R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1245.

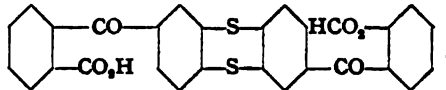
Thianthren-2-phthaloylsäure,



R. Scholl und

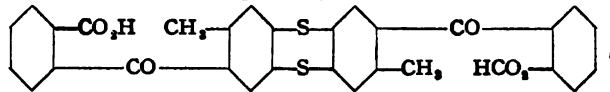
Chr. Seer, B. 44, 1236.

Thianthren-2,6-diphthaloylsäure,



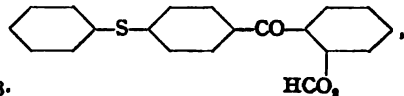
R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1237.

2,6-Dimethylthianthren-3,7-diphthaloylsäure:



R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1240.

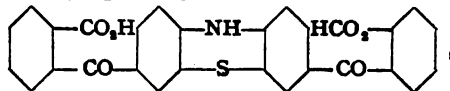
Phenylsulfidiphthaloylsäure,



R.

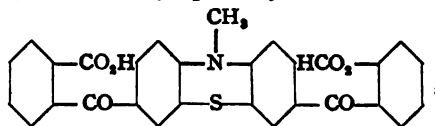
Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1233.

Thiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure,



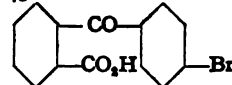
R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1243.

N-Methylthiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure,



R. Scholl und Chr. Seer, B. 44, 1245.

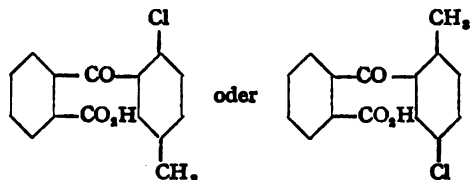
p-Brombenzoyl-o-benzoësäure,



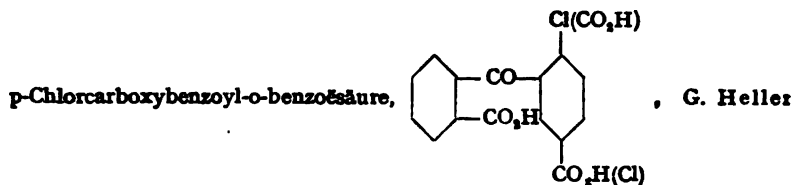
Badische Anilin-

und Sodafabrik, D.R.P. 148 110, Kl. 12 q, 21. April 1903.

p-Chlortoluylo-benzoësäure,



G. Heller und K. Schülke, B. 41, 3634.



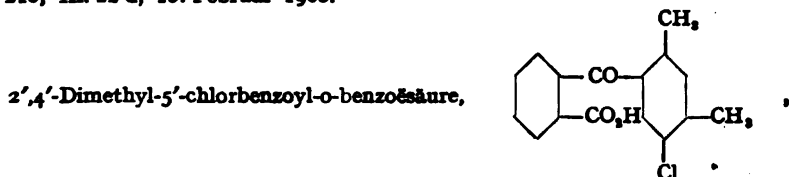
und K. Schülke, B. 41, 3635.



und K. Schülke, B. 41, 3637.

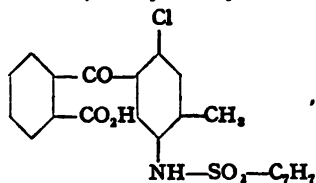
Dichlortoluybenzoësäure, $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$, Ges. f. chem. Ind., Basel, D.R.P. 205 218, Kl. 22 d, 18. Februar 1908.

Dibromtoluybenzoësäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, Ges. f. chem. Ind., Basel, D.R.P. 205 218, Kl. 22 d, 18. Februar 1908.



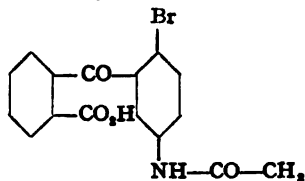
Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 134 917, Kl. 12 q, 29. Mai 1910.

2-Chlor-5-p-toluolsulfonamino-4-methylbenzoylbenzoësäure,



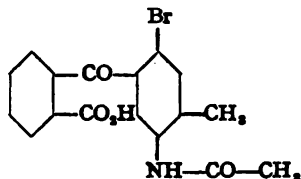
Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 254 091, Kl. 12 o, 2. November 1911.

2-Brom-5-acetylamino-benzoylbenzoësäure,



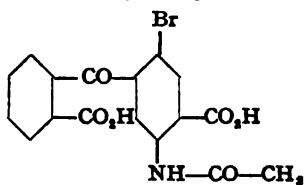
Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 254 091, Kl. 12 o, 2. November 1911.

2-Brom-5-acetylamino-4-methylbenzoylbenzoësäure,

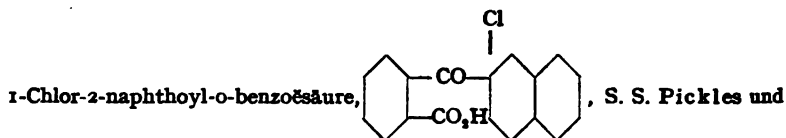


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 254 091, Kl. 12 o, 2. November 1911.

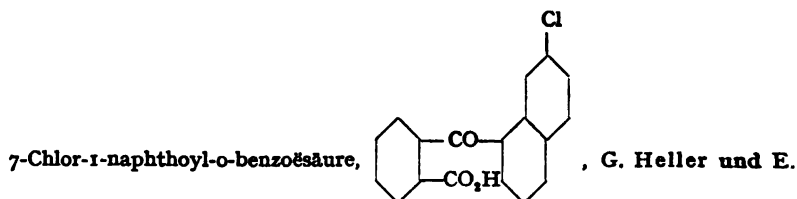
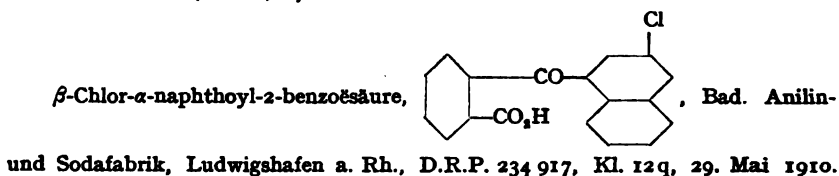
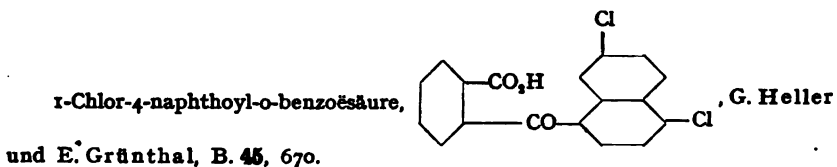
2-Brom-5-acetylamino-4-carboxybenzoylbenzoesäure,



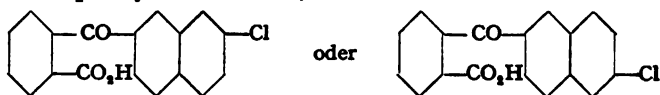
Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 254 091, Kl. 120, 2. November 1911.



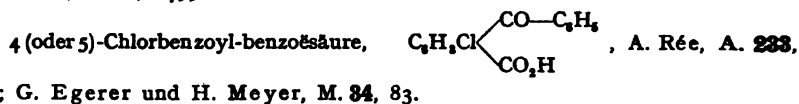
Chr. Weizmann, P. Ch. S. 20, 220; C. Graebe und W. Peter, A. 340, 259.



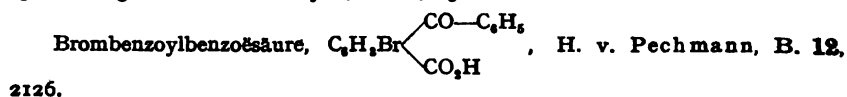
Grünthal, B. 45, 671; R. Scholl und W. Neuberger, M. 33, 511.

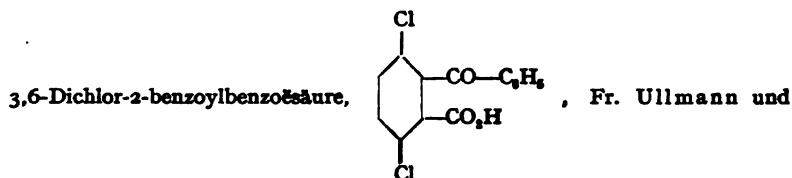
 β -Chlornaphthoyl-o-benzoesäure,

G. Heller, B. 46, 1499.

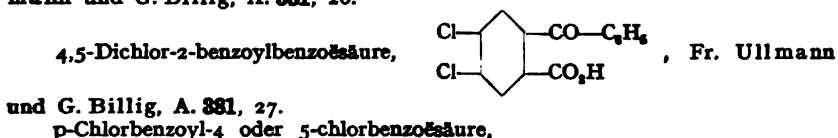


239; G. Egerer und H. Meyer, M. 34, 83.





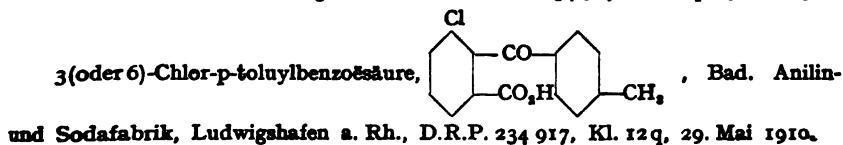
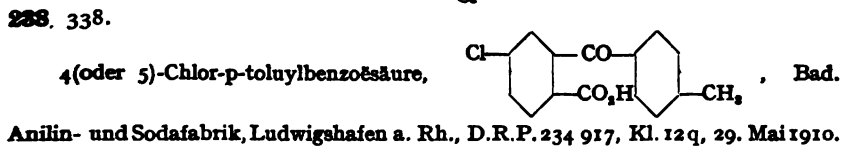
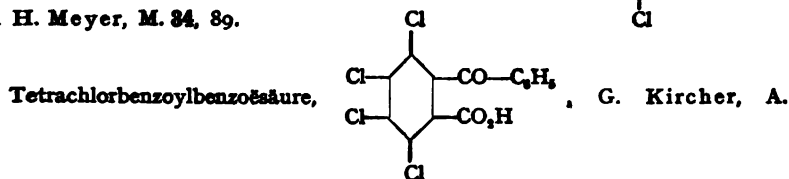
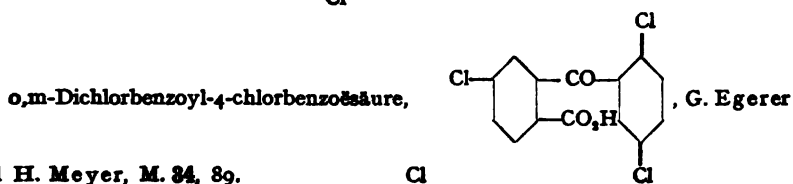
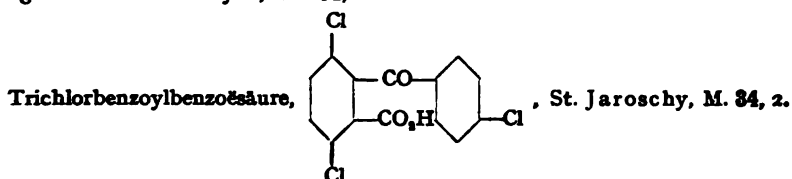
G. Billig, A. 381, 26.



p-Chlorbenzoyl-4 oder 5-chlorbenzoesäure,



G. Egerer und H. Meyer, M. 34, 86.



Toluyl-dichlorbenzoesäure, C_6H_4 $\begin{cases} -CH_3 \\ -CO_2H \end{cases}$, A. Le Royer, A. 233.

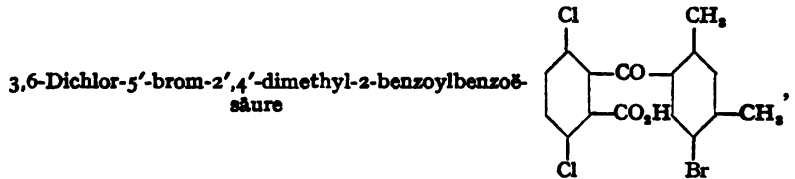
357.



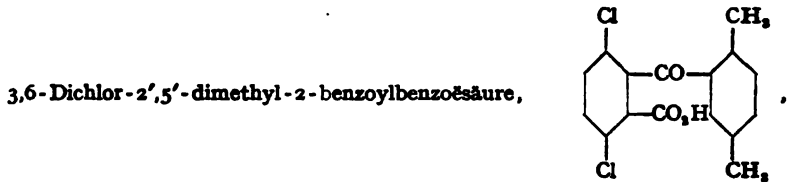
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. 95, 1314.



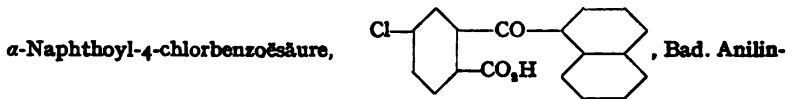
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. 95, 1316.



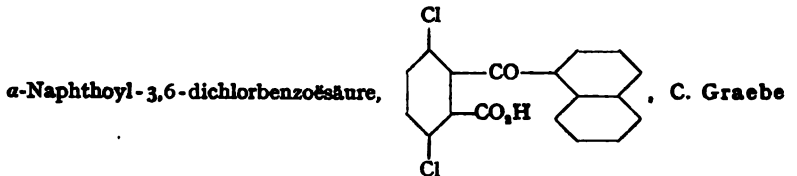
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. 95, 1316.



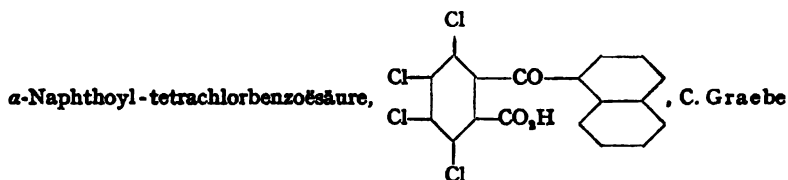
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. 95, 1318.



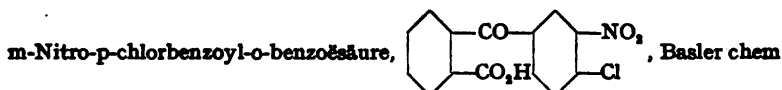
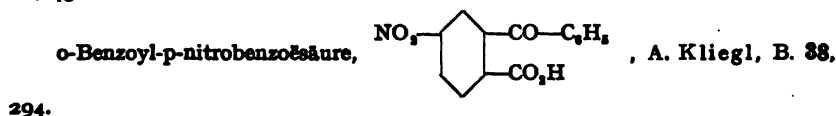
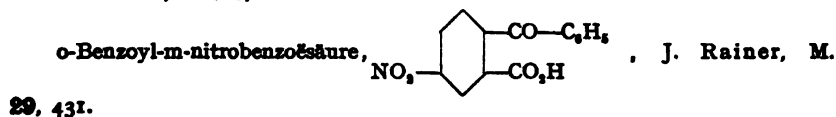
und Sodafabrik, D.R.P. 234 917, Kl. 12q, 29. Mai 1910.



und W. Peter, A. 340, 264.



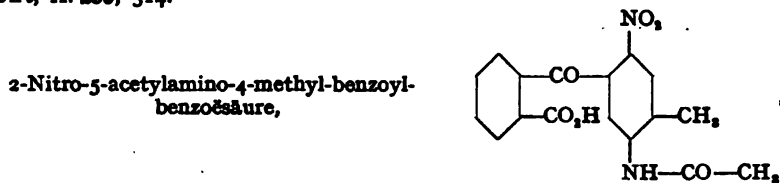
und W. Peter, A. 340, 260.



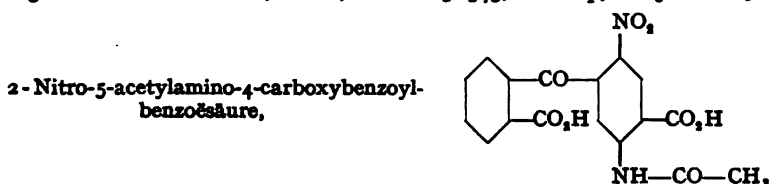
Fabrik in Basel, D.R.P. 148 110, Kl. 12 q, 21. April 1903.

Dinitro-*p*-toluyl-*o*-benzoesäure, $C_{15}H_{10}O_7N_2$, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 036, Kl. 12 q, 14. August 1907.

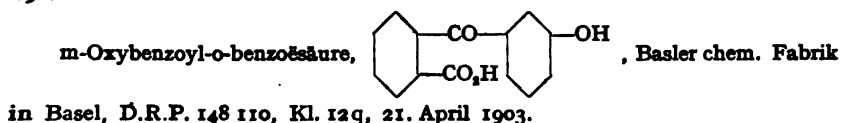
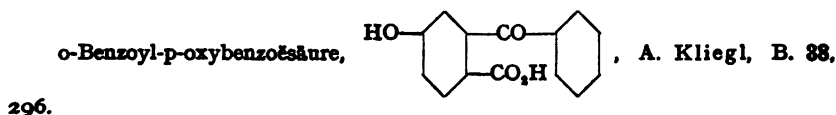
Trinitro-*p*-toluyl-*o*-benzoesäuren, $C_{15}H_8O_7N_3$, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 036, Kl. 12 q, 14. August 1907; conf. H. Limpricht, A. 299, 314.

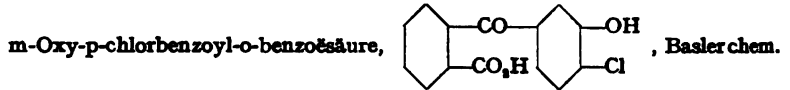


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 258 343, Kl. 12 p, 11. Januar 1912.

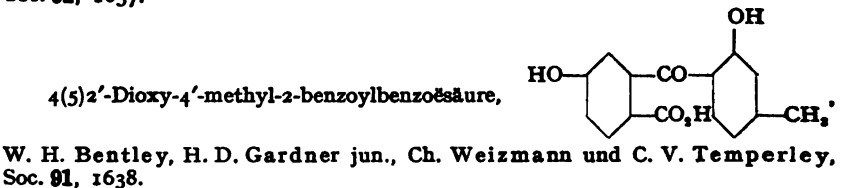
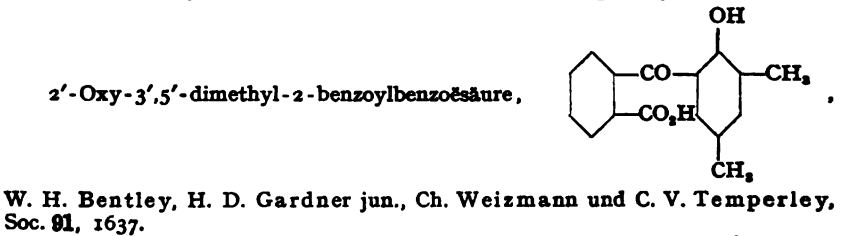
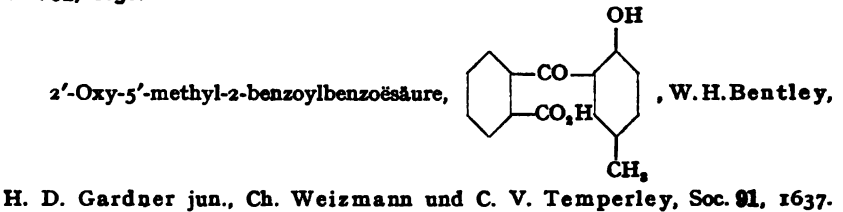
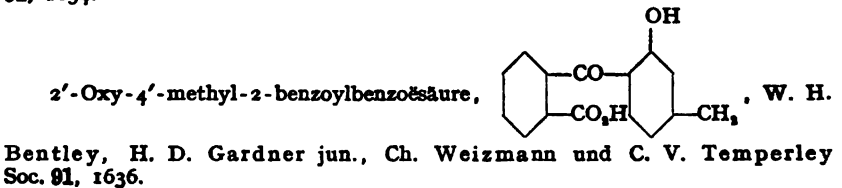
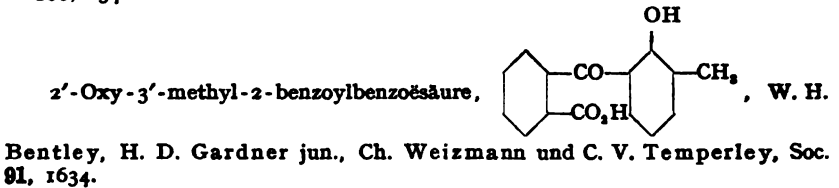
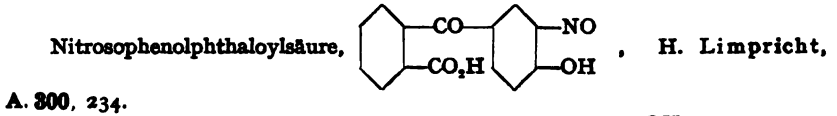
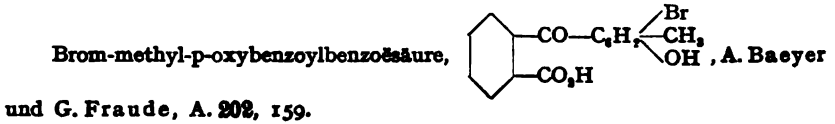


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 258 343, Kl. 12 p, 11. Januar 1912.

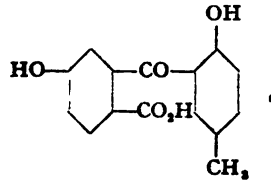




Fabrik in Basel, D.R.P. 148 110, Kl. 12q, 21. April, 1903.

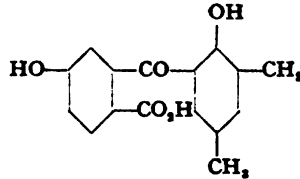


4(5)2'-Dioxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoësäure,



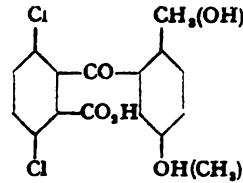
W. H. Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley, Soc. **91**, 1639.

4(5)2'-Dioxy-3',5'-dimethyl-2-benzoylbenzoësäure,



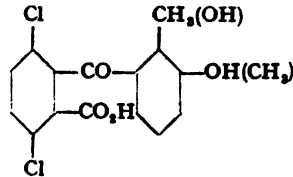
W. H. Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley, Soc. **91**, 1639.

3,6-Dichlor-5'(6')-oxy-2,o(m)-toluylbenzoësäure,



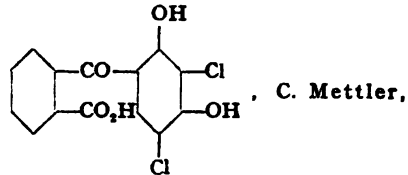
G. M. Walsh und Ch. Weizmann, Soc. **97**, 689.

3,6-Dichlor-3'(2')-oxy-2,o(m)-toluylbenzoësäure,



G. M. Walsh und Ch. Weizmann, Soc. **97**, 691.

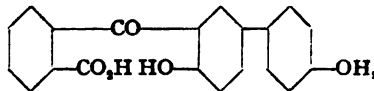
Dichlordioxybenzoyl-o-benzoësäure,



C. Mettler,

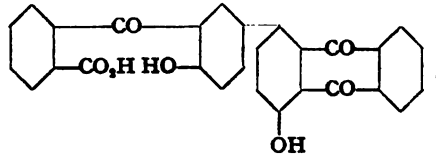
B. **45**, 800.

p-Dioxydiphenylphthaloylsäure,



R. Scholl und Chr. Seer, B. **44**, 1091.

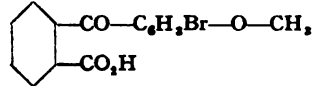
Phthaloyldioxy-diphenylphthaloylsäure,



R. Scholl und Chr. Seer, Bd. 44, 1091.

Di- α - β -naphthoylbenzoesäureoxyd, $O(C_{10}H_7-CO-C_6H_4-CO_2H)_2$, H. Walder, B. 16, 305.

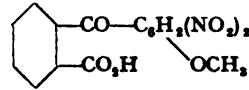
Bromanisolphthaloylsäure,



, C. Nourrisson,

B. 19, 2104.

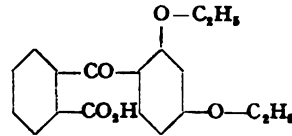
Dinitro-p-anisoylbenzoesäure,



, Bad. Anilin- und

Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 036, Kl. 12q, 14. August 1907.

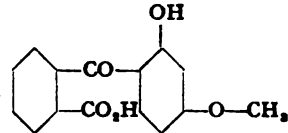
2',4'-Diäthoxybenzoylbenzoesäure,



, C. Graebe,

B. 28, 29.

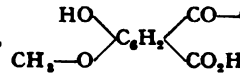
2'-Oxy-4'-methoxybenzoylbenzoesäure,



, W. H.

Perkin jun. und R. Robinson, Soc. 93, 510; J. Tambor, B. 43, 1885.

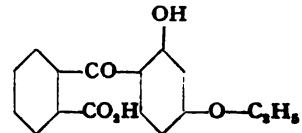
Oxy-methoxybenzoylbenzoesäure,



, K. Lagod-

zinski, B. 28, 1427.

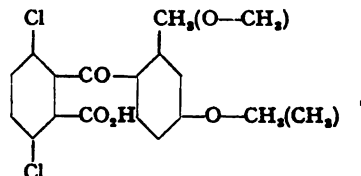
2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoylbenzoesäure,



, J.

Tambor, B. 43, 1886.

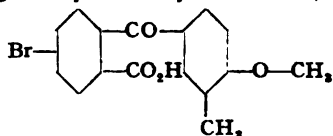
3,6-Dichlor-4'(2')-methoxy-2-o(p)-toluylbenzoesäure,



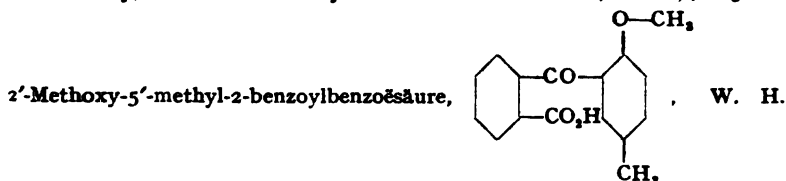
G. M. Walsh und Ch. Weizmann, Soc. 97, 691.



Bentley, H. D. Gardner jun. und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1630.
Brom-4'-methoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure,

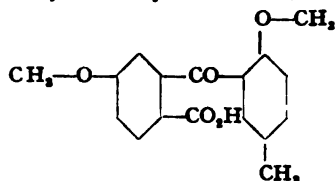


W. H. Bentley, H. D. Gardner jun. und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1631.

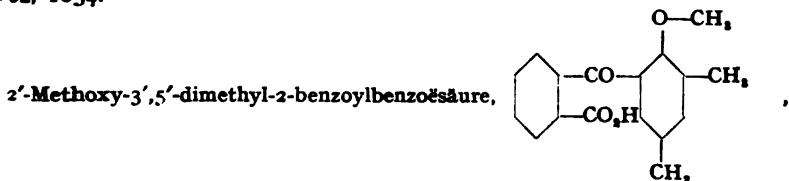


Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley,
Soc. 91, 1633.

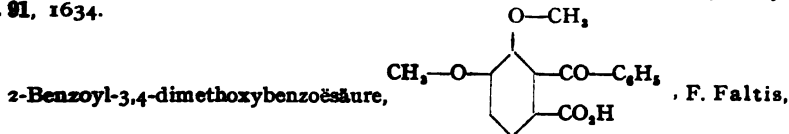
4(5)2'-Dimethoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure,



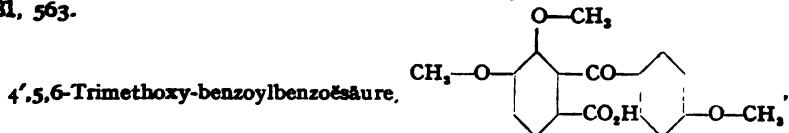
W. H. Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley,
Soc. 91, 1634.



W. H. Bentley, H. D. Gardner jun., Ch. Weizmann und C. V. Temperley,
Soc. 91, 1634.

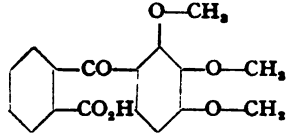


M. 31, 563.

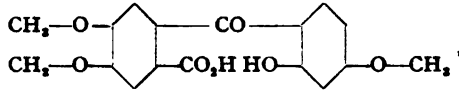


A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper, B. 31, 2796.

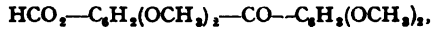
2',3',4'(oder 3',4',5)-Trimethoxybenzoylbenzoesäure,



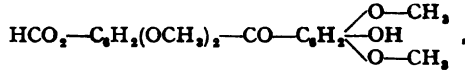
W. H. Bentley und Ch. Weizmann, Soc. **93**, 436.
2'-Oxy-4',4,5-trimethoxy-2-benzoylbenzoesäure,



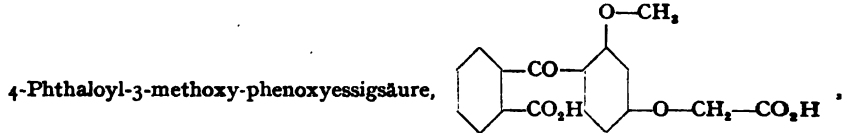
W. H. Perkin jun. und R. Robinson, Soc. **93**, 513.
Tetramethoxy-2-benzoylbenzoesäure,



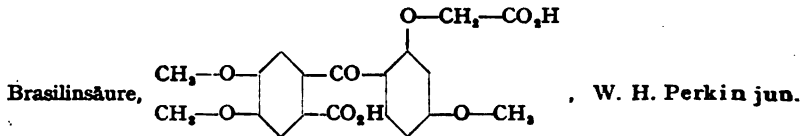
W. H. Bentley und Ch. Weizmann, Soc. **93**, 437.
Oxy-tetramethyl-2-benzoylbenzoesäure,



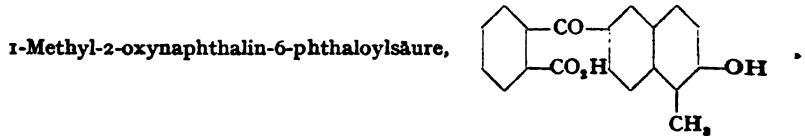
oder $\text{HCO}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$, W. H. Bentley und Ch. Weizmann, Soc. **93**, 438.



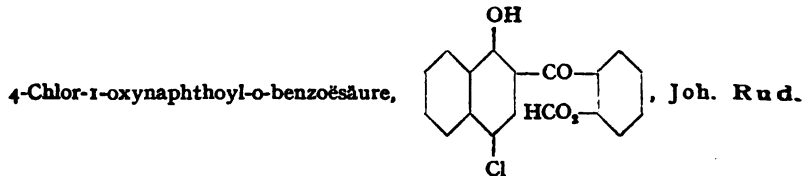
W. H. Perkin jun. und R. Robinson, Soc. **93**, 512.



und R. Robinson, Soc. **93**, 515.

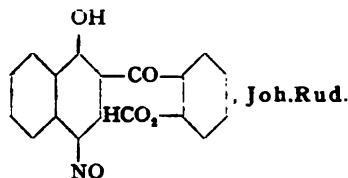


R. Scholl und W. Neuberger, M. **33**, 526.



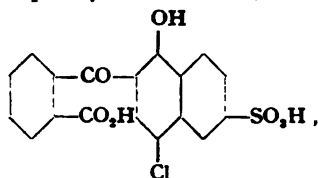
Geigy & Co., Basel, D.R.P. 224 538, Kl. 12q, 7. August 1909.

4-Nitroso-1-oxynaphthoyl-o-benzoësäure,



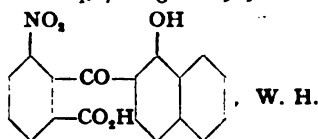
Geigy & Co., Basel, D.R.P. 223 306, Kl. 12 q, 7. August 1909.

4-Chlor-1-oxo-6-sulfonaphthoyl-o-benzoësäure,



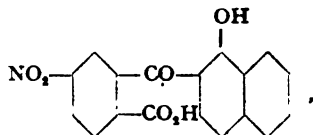
Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, D.R.P. 226 230, Kl. 12 q, 7. August 1909.

3(6)-Nitro-1'-oxy-2-β-naphthoylbenzoësäure,



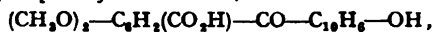
Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1590.

4 (5)-Nitro-1'-oxy-2-β-naphthoylbenzoësäure,



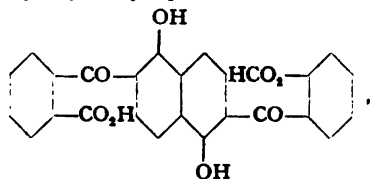
W. H. Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1591.

Oxy-dimethoxy-naphthoylbenzoësäure,



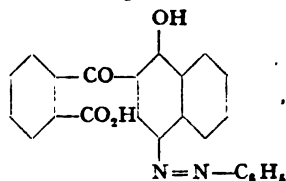
W. H. Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1591.

2,6-Dicarboxybenzoyl-1,5-dioxynaphthalin,



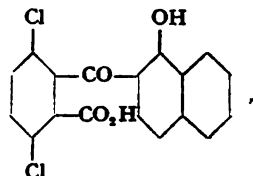
W. H. Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1592.

1'-Oxy-4'-benzolazo-2-β-naphthoylbenzoësäure,



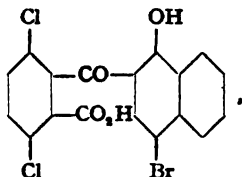
The Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton, D.R.P. 183 629, Kl. 12 q, 22. September 1905; W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91, 416.

3,6-Dichlor-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



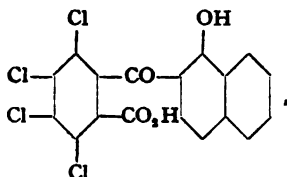
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. **95**, 282.

3,6-Dichlor-4'-brom-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



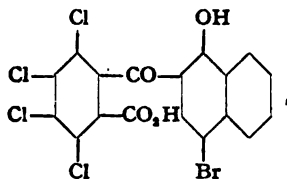
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. **95**, 283.

3,4,5,6-Tetrachlor-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



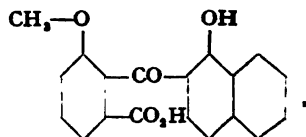
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. **95**, 286.

3,4,5,6-Tetrachlor-4'-brom-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



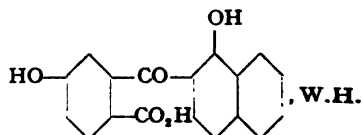
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. **95**, 287.

1'-Oxy-3(6)-methoxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,

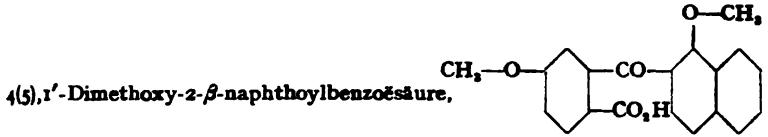


W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. **91**, 420.

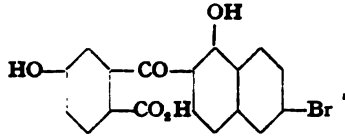
4(5),1'-Dioxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



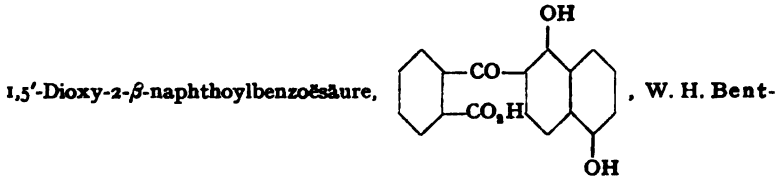
Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. **91**, 421.



W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91, 421.
6'(?)Brom-1,4(oder5)-dioxy-2- β -naphthoylbenzoësäure,

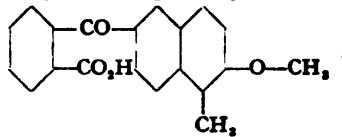


W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91, 424.

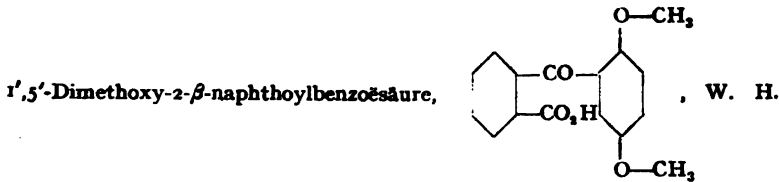


W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91, 424.

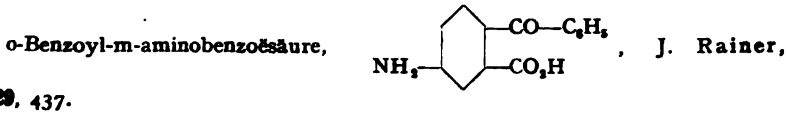
1-Methyl-2-methoxynaphthalin-6-phthaloylsäure,



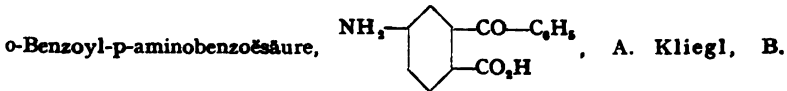
R. Scholl und W. Neuberger, M. 33, 512.



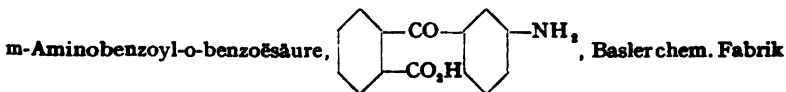
W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91 425.



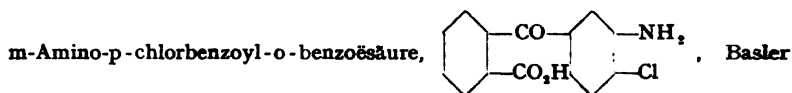
J. Rainer, M. 29, 437.



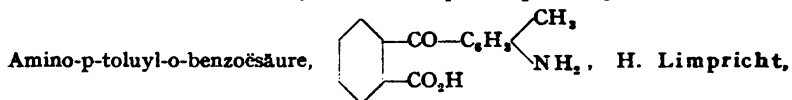
A. Kliegl, B. 38, 296.



Basler chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 148 110, Kl. 12q, 21. April 1903.



chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 148 110, Kl. 12q, 21. April 1903.



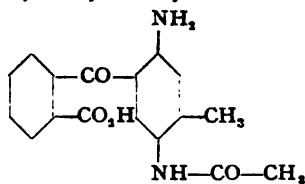
A. 299, 314.

Diamino-p-toluylo-benzoessäure, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 036, Kl. 12q, 14. August 1907.

Triamino-p-toluylo-benzoessäure, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 036, Kl. 12q, 14. August 1907.

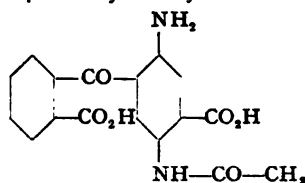
Diamino-p-anisoylbenzoessäure, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 205 136, Kl. 12q, 14. August 1907.

2-Amino-5-acetylamino-4-methylbenzoylbenzoessäure,

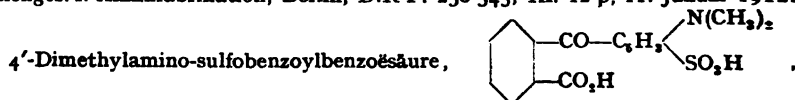


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 258 343, Kl. 12 p, 11. Januar 1912.

2-Amino-5-acetylamino-4-carboxybenzoylbenzoessäure,

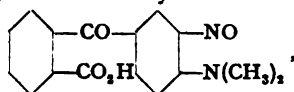


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 258 343, Kl. 12 p, 11. Januar 1912.



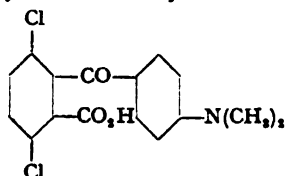
A. Haller und A. Guyot, Bl. [3] 17, 582.

3'-Nitroso-4'-dimethylamino-2-benzoylbenzoessäure,



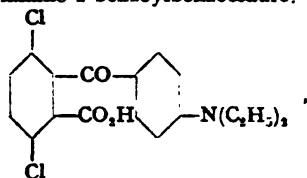
H. Limpricht, A. 300, 232.

3,6-Dichlor-4'-dimethylamino-2-benzoylbenzoessäure,



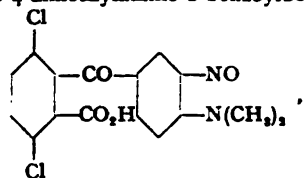
E. Severin, C. r. 130, 723; Bl. [3] 23, 376; 25, 499.

3,6-Dichlor-4'-diäthylamino-2-benzoylbenzoësäure.



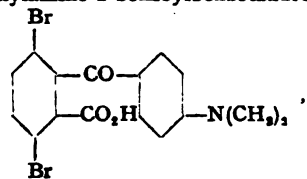
E. Severin, Bl.[3] 23, 686.

3,6-Dichlor-3'-nitroso-4'-dimethylamino-2-benzoylbenzoësäure.



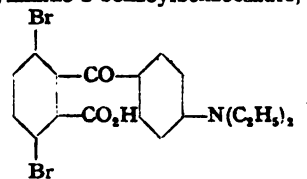
E. Severin, C. r. 130, 725.

3,6-Dibrom-4'-dimethylamino-2-benzoylbenzoësäure.



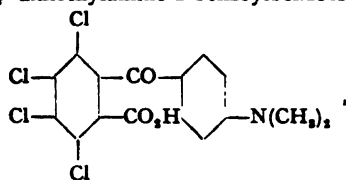
E. Severin, C. r. 142, 1274.

3,6-Dibrom-4'-diäthylamino-2-benzoylbenzoësäure.



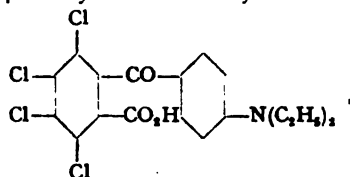
E. Severin, C. r. 142, 1276.

3,4,5,6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-2-benzoylbenzoësäure.



A. Haller und H. Umbgrove, C. r. 129, 90; Bl. [3] 25, 599.

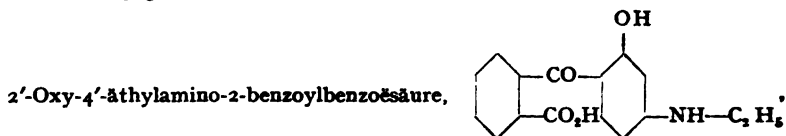
3,4,5,6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2-benzoylbenzoësäure.



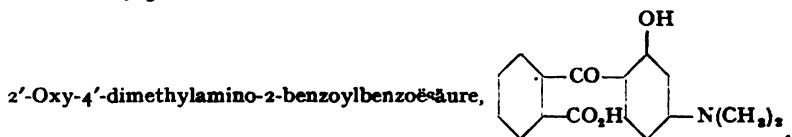
A. Haller und H. Umbgrove, C. r. 129, 91, Bl. [3] 25, 560.



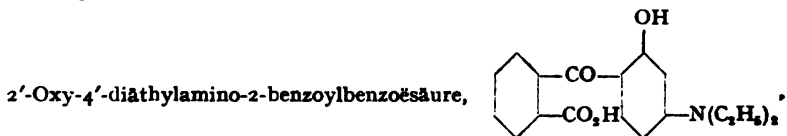
Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 162 034, Kl. 12 q, 15. November 1903.



Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 162 034, Kl. 12 q, 15. November 1903.

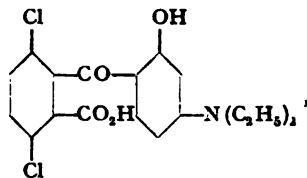


A. Haller und A. Guyot, C. r. **126**, 1251; Basler chem. Fabrik R. Bindschedler, Basel, D.R.P. 85 931, Kl. 12, 10. November 1894; D.R.P. 87 068, Kl. 12, 3. März 1895.



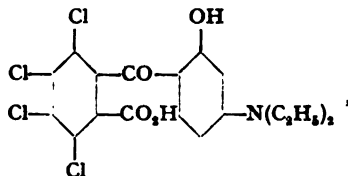
A. Haller und A. Guyot, C. r. **126**, 1251; Basler chem. Fabrik Bindschedler, Basel, DRP. 85 931, Kl. 12, 10. November 1894; D.R.P. 87 068, Kl. 12, 3. März 1895.

3,6-Dichlor-2'-oxy-4'-diäthylamino-2-benzoylbenzoesäure,



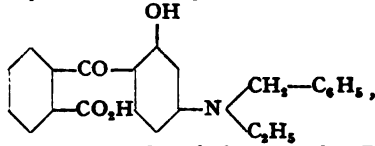
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 118 077, Kl. 22 b, 20. Oktober 1899.

3,4,5,6-Tetrachlor-2'-oxy-4'-diäthylamino-2-benzoylbenzoesäure,



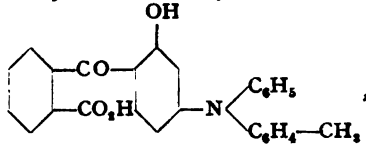
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 118 077, Kl. 22 b, 20. Oktober 1899.

2'-Oxy-4'-äthylbenzylamino-2-benzoylbenzoesäure,



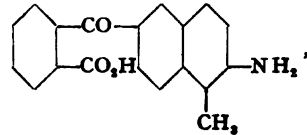
Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 98 971, Kl. 22, 1. Dezember 1896.

2'-Oxy-4'-phenyl-*o*-tolylamino-2-benzoylbenzoesäure,



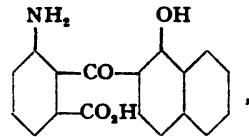
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 96 668, Kl. 22, 31. Juli 1896.

1 Methyl-2-aminonaphthalin-6-phthaloylsäure,



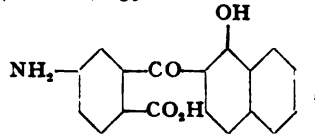
R. Scholl und W. Neuberger, M. 33, 513.

3(6)-Amino-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure



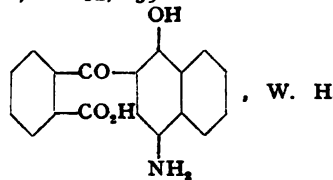
W. H. Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1590.

4(5)-Amino-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure,



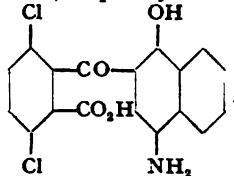
W. H. Bentley, A. Friedl und Ch. Weizmann, Soc. 91, 1591.

1'-Oxy-4'-amino-2- β -naphthoylbenzoesäure,



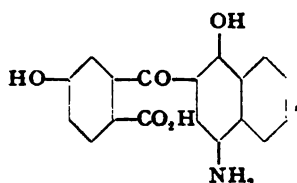
W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. 91, 416; The Clayton Anilin Co. Ltd., Clayton-Manchester, D.R.P. 183 629, Kl. 12q, 22. September 1905.

3,6-Dichlor-1'-oxy-4'-amino-2- β -naphthoylbenzoesäure,



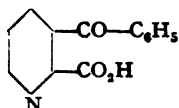
D. Harrop, R. V. Norris und Ch. Weizmann, Soc. 95, 284.

1',4 (oder 5)-dioxy-4'-amino-2- β -naphthoylebenzoesäure,



W. H. Bentley, A. Friedl, Fr. Thomas und Ch. Weizmann, Soc. **91**, 423.

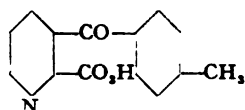
β -Benzoylisonicotinsäure,



, M. Freund, M. **18**, 447;

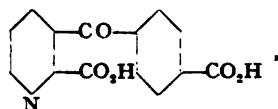
H. L. Fulda, M. **20**, 762.

p-Toluylicolinsäure,



, H. L. Fulda, M. **21**, 981.

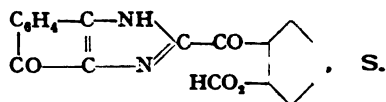
β -Benzoylpicolinsäure-p-carbonsäure,



H. L.

Fulda, M. **21**, 981.

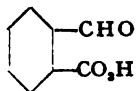
2,0-Carboxylbenzoyl-indonoglyoxalin,



S.

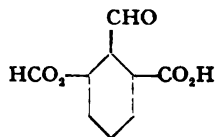
Ruhemann, Soc. **97**, 1447.

o-Phthalaldehydsäure,



, S. Racine, A. **239**, 81.

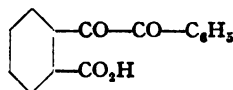
1-Benzaldehyd-2,6-dicarbonensäure,



, C. Graebe und

F. Bossel, B. **26**, 1798.

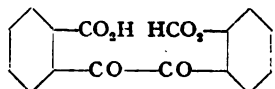
Benzil-o-carbonsäure,



, C. Graebe und P.

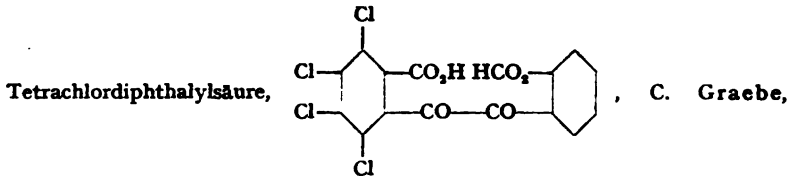
Juillard, B. **21**, 2003.

Diphthalylsäure,

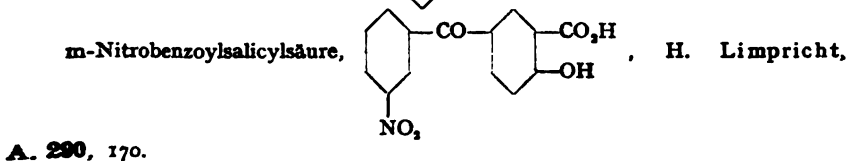
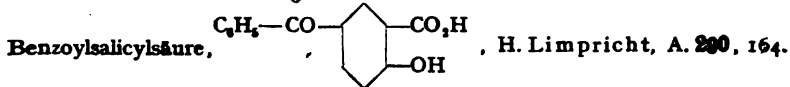
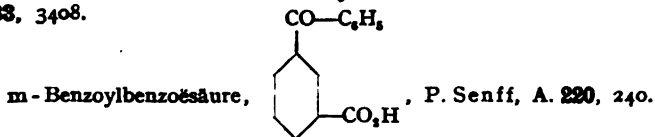
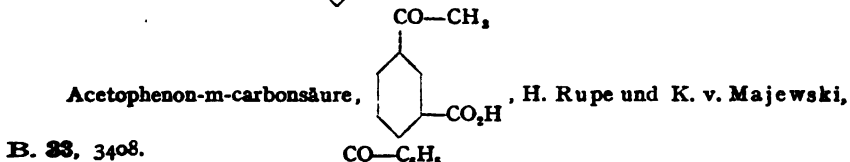
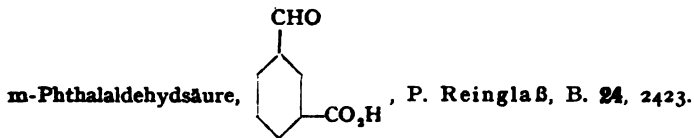
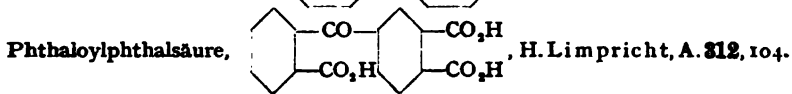
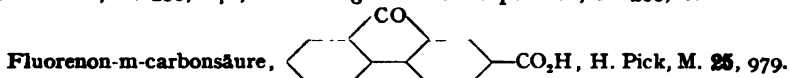
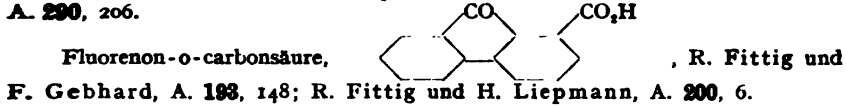
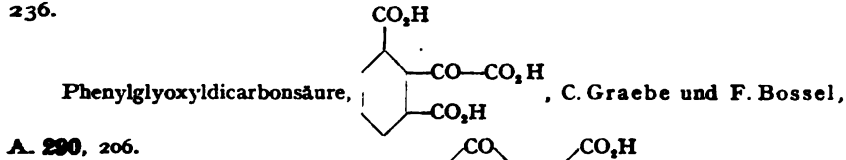
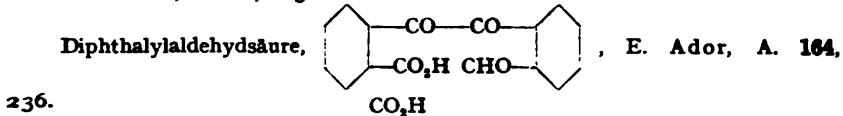


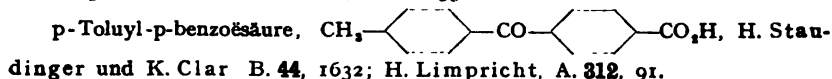
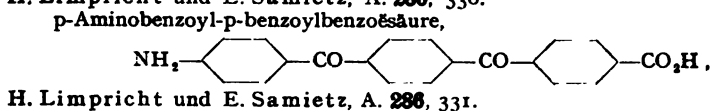
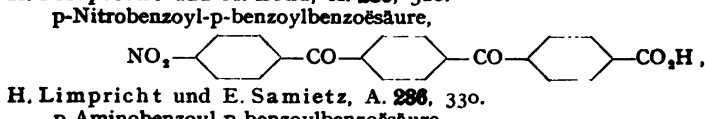
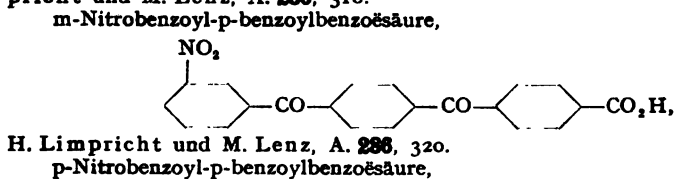
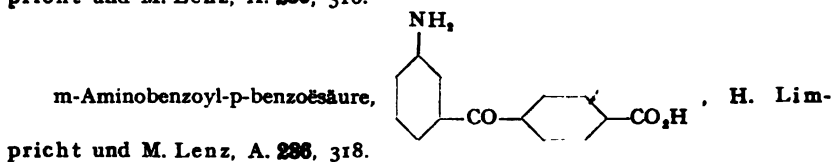
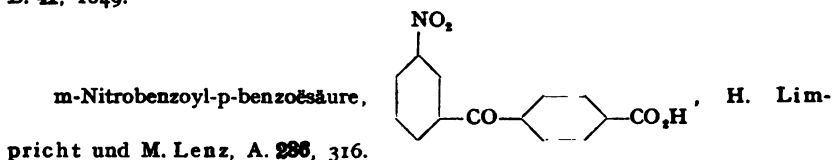
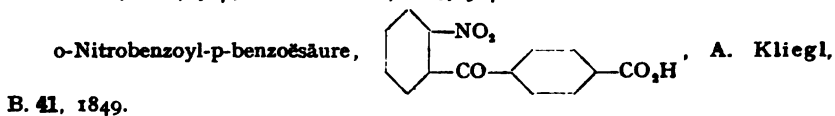
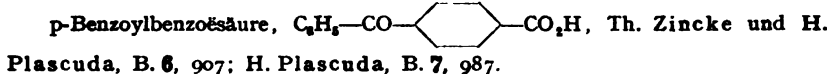
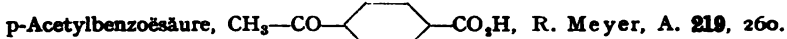
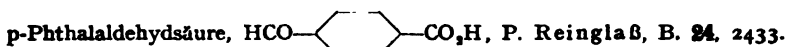
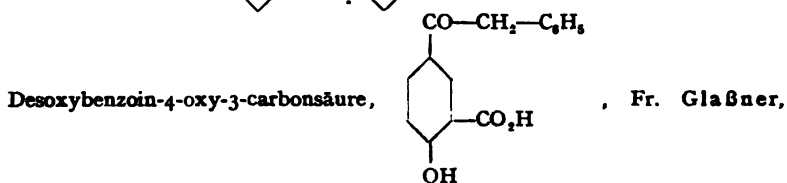
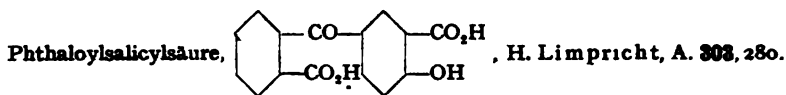
, C. Graebe und P. Juillard,

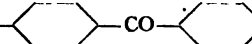
A. **242**, 218, 221; S. Gabriel und E. Leupold, B. **31**, 2650.

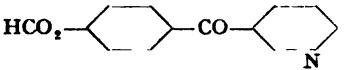


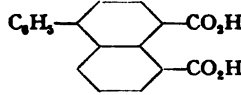
und W. Peter, A. 340, 263.

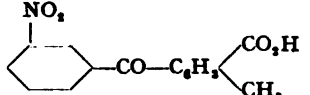




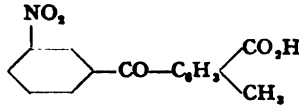
Benzophenon-p,p-dicarbonsäure, HCO_2 -- CO_2H ,
 H. Staudinger und K. Clar, B. **44**, 1632; E. Ador und J. Crafts, B. **10**,
 2173.

β -Phenylpyridylketon-p-carbonsäure, HCO_2 -.
 H. L. Fulda, M. **21**, 988.

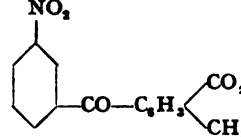
4-Benzoylnaphthalsäure, , C. Graebe und P. Haas,
 A. **327**, 98.

m-Nitrobenzoyl-o-toluylsäure,


H. Limpricht, und H. Falkenberg, A. **286**, 340.
 m-Nitrobenzoyl-m-toluylsäure,



H. Limpricht und H. Falkenberg, A. **286**, 336.

m-Nitrobenzoyl-p-toluylsäure, , H. Limpricht
 und H. Falkenberg, A. **286**, 342.

5. Oxysäuren.

Eine Reihe von Oxysäuren sind schon beschrieben worden, siehe Nitroverbindungen S. 164 und 175, Oxyverbindungen, S. 234, Keton-säuren, S. 325 ff. Cf. ferner Aminooxysäuren, S. 612.

Darstellung. α -Oxysäuren werden nach zwei Methoden von allgemeiner Bedeutung gewonnen.

I. Man lagert Blausäure an Aldehyde (Ketone) an und verseift das entsprechende Cyanhydrin. Z. B. wird gepulvertes und angefeuchtetes Cyankalium (etwas mehr als 1 Mol) mit Benzaldehyd übergossen (1 Mol). Dann tropft man langsam unter Rühren konz. Salzsäure (1 Mol) hinzu (siehe A. Spiegel, B. **14**, 239). Zur Verseifung dient dieselbe Säure (ca. 3 faches Volumen), mit der man ev. kochen muß. Eleganter gewinnt man die Cyanhydrine aus den Bisulfitverbindungen der Aldehyde (Ketone) durch Einwirkung von Cyankalilösung (Chem. Fabr. vorm. Hofmann und Schoetensack, D.R.P. 85 230, Kl. 12, 27. März 1895), eine Umsetzung, die momentan und quantitativ vor sich geht.

2. Man lagert o-Diketone mit Kalihydrat um. Am zweckmäßigsten wendet man heiße alkoholische Lauge an und verfährt, wie bei Benzilsäure (S. 381) beschrieben.

Aromatische Oxysäuren erhält man durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenole. Das berühmte Verfahren (H. Kolbe, D.R.P. 426, Kl. 12, 3. Juli 1877; R. Schmitt, D.R.P. 29 939, Kl. 12, 24. Juli 1884; Fr. W. v. Heyden, D.R.P. 38 742, Kl. 12, 30. Mai 1886) ist zu bekannt, als daß es genauer beschrieben werden müßte. Dienen einwertige Phenole als Ausgangsmaterial, so muß man unter Druck arbeiten, für Ausschluß von Feuchtigkeit sorgen und das Zusammensintern des gepulverten Phenolnatriums verhindern. Bei relativ niedriger Temperatur (120—145°) entstehen Ortho-, bei höherer und bei Anwendung der Kaliumphenolate Parasäuren. Wesentlich einfacher ist die Einführung des Carboxyls in das Molekül mehrwertiger Phenole. Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin braucht man nur mit Kaliumbicarbonat und Wasser einige Zeit zu erwärmen, um die Reaktion mit gutem Erfolge durchzuführen (siehe z. B. β -Resorcylsäure S. 377; A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki, B. 18, 1985).

Aromatische Estersäuren vom Typus der Digallussäure gewinnt man nach H. Schiff (A. 170, 49) durch Behandlung der Säuren mit Phosphoroxychlorid oder nach E. Fischer (B. 41, 2890), durch Einwirkung der Säurechloride auf die Säure in alkalischer Lösung, nachdem man sämtliche vorhandenen OH-Gruppen durch Carboxymethyle ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$) verankert hat.

Die Oxysäuren sind ausgesprochene Geschmacksstoffe. Doch ist ihr Geschmack nicht einheitlich. Bei folgenden α -Oxysäuren findet sich süßer Geschmack: Glykolsäure, Suberylglykolsäure, l- und dl- α -Oxyisobutylelessigsäure, Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure und γ -Phenyl- α -oxycrotonsäure.

o-Oxysäuren neigen zu süßem Geschmack: Salicylsäure, Dijod-, o-Amino-, Sulfosalicylsäure, o- und m-Kresotinsäure, Resorcylsäure, β -Oxynaphthoësäure.

Polyhydroxylierte Estersäuren pflegen adstringierend zu schmecken: Dipyrogallolcarbonsäure, Tannin, α -Digallussäure, Digallussäure, Diphloroglucincarbonsäure. Zum Teil haben sie auch süßen Geschmack: Digallussäure, Chebulinsäure.

Unter den Metallsalzen aliphatischer Oxysäuren finden sich viele Süßstoffe: Eisenoxydul- und Nickellactat, Aluminium- und Antimonkaliumtartrat, Eisenoxydcitrat.

Ein Beispiel für Homologie des Geschmacks bilden Salicylsäure, o- und m-Kresotinsäure, für Analogie: Salicylsäure und β -Oxynaphthoësäure, Chebulinsäure und Digallussäure, Salicylsäure und Dijod-, Sulfo-, o-Aminosalicylsäure.

Die Isomerie ist von kolossaler Bedeutung für den Geschmack. Zum Unterschied von den n- α -Oxycapronsäuren (brennend, sauer) schmecken die beiden bekannten α -Oxyisobutylelessigsäuren süß.

o-Cumarsäure schmeckt bitter, p-Cumarsäure gar nicht; 2-Nitro-m-cumarsäure süß, 5-Nitro-m-cumarsäure nicht süß; Salicylsäure stark süß, m-Oxybenzoësäure süßlich, p-Oxybenzoësäure gar nicht; 3-Aminosalicylsäure süß, 5-Aminosalicylsäure gar nicht; 2-Nitro-3-oxybenzoësäure süß, 3- und 4-Nitrosalicylsäure, 4-Nitro-3-oxybenzoësäure bitter, 5-Nitrosalicylsäure adstringierend, 6-Nitro-3-oxybenzoësäure sauer, 5-Nitro-3-oxybenzoësäure sauer und adstringierend; Guajacolcarbonsäure bitter, Vanillinsäure nicht charakteristisch; Protocatechusäure bitter (wie Brenzcatechin), Resorcylsäure süß (wie Resorcin); Disalicylsäure schwach bitter, p,p¹-Dioxydiphensäure intensiv bitter. Die Fischersche Digallussäure hat einen sehr komplizierten Geschmack: bitter, sauer, adstringierend süß, während die Isomeren α -Digallussäure, Dipyrogallolcarbonsäure, Diphloroglucincarbonsäure nur adstringierend wirken.

Merkwürdig ist die Vernichtung des Süßgeschmacks beim Übergang von Phloroglucin in die Carbonsäure, des Bittergeschmacks beim Übergang von Pyrogallol in Gallussäure, ferner der Umschlag von süß zu bitter bei Resorcylsäure und Orsellinsäure.

Bemerkenswert ist der von mir beobachtete bitter-süße Geschmack des Phenolphthalins und Fluorescins.

Glykolsäure, HO—CH₂—CO₂H (H. Hildebrandt, Neuere Arzneimittel, 1907, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig, S. 63; Darst. A. Hölzer, B. 16, 2955), weniger süß als Glykol. Man kocht 500 g Chloressigsäure mit 4 l Wasser und 560 g feingepulvertem Marmor 2—3 Tage lang, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Das erhaltene Kaliumsalz wird mit Oxalsäure zerlegt.

Milchsäure, α -Oxypropionsäure, CH₃—CH(OH)—CO₂H (Fehling, IV, 449), *beißend* sauer.

Natriumsalz, C₃H₅O₃Na (W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., 1904, 499), *nicht salzig*.

Calciumsalz, (C₃H₅O₃)₂Ca + 5 H₂O (Fehling, IV, 452; Cap und Henry, A. 30, III), etwas bitter; *von geringem Geschmack*.

Magnesiumsalz, (C₃H₅O₃)₂Mg + 3 H₂O (Fehling, IV, 453; Hager, II, 327; Schmidt, I, 552), *gering*; schwach bitterlich.

Zinksalz, (C₃H₅O₃)₂Zn + 3 H₂O (Fehling, IV, 454; Cap und Henry, A. 30, 106), säuerlich *styptisch*; *metallisch adstringierend*.

Eisenoxydulsalz, (C₃H₅O₃)₂Fe + 3 H₂O (Fehling, IV, 453), süßlich *eisenhaft*. Man setzt das Baryumsalz mit Eisenvitriol um und fällt das Filtrat mit Alkohol.

Nickelsalz, (C₃H₅O₃)₂Ni + 3 H₂O (Fehling, IV, 454), süß, *dann metallisch*.

Silbersalz, Actol, C₃H₅O₃Ag + 1/2 H₂O (G. Arends, Neue Arzneimittel und Spezialitäten, 1905, Julius Springer, Berlin, S. 13), *fast geschmacklos*.

Milchsäureanhydrid, CH₃—CH(OH)—CO—O—CH(CH₃)—CO₂H (J. Pelouze, A. 53, 114; Engelhardt, A. 70, 242), äußerst bitter. Man erhitzt Milchsäure, bis kein Wasser mehr entweicht.

d-n, α-Oxycapronsäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$
(E. Abderhalden und A. Weil, H. **84**, 50), *brennend*. Aus nat. *d-α-Aminocapronsäure* mit Natriumnitrit und Schwefelsäure.

l-n, α-Oxycapronsäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$
(E. Abderhalden und A. Weil, H. **84**, 52), *brennend sauer*. Aus synth. *d-α-Aminocapronsäure*.

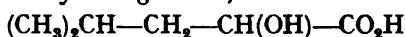
dl-n, α-Oxycapronsäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$
(E. Abderhalden und A. Weil, H. **84**, 52), *brennend säuerlich*. Aus synth. *dl-α-Aminocapronsäure*.

l-α-Oxyisobutylessigsäure,



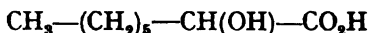
(E. Abderhalden und A. Weil, H. **84**, 53), *süß adstringierend*. Aus synth. *l-Leucin*.

dl-α-Oxyisobutylessigsäure,



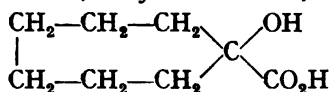
(E. Abderhalden und A. Weil, H. **84**, 53), *süß säuerlich*. Aus synth. *dl-Leucin*.

α-Oxycaprylsäure, *2-Octanolsäure*,



(E. Erlenmeyer und O. Sigel, A. **177**, 103). „Ihr Geschmack ist sauer und *anfangs kühlend*, *später scharf* und *etwas brennend*.“ Man läßt reines *Önanthol* 24 Stunden mit wasserfreier *Blausäure* stehen. Das *Cyanhydrin* wird $\frac{1}{4}$ Stunde mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge *Salzsäure* ($d = 1,19$) gekocht.

Suberylglykolsäure, *Oxysuberansäure*,



(A. Spiegel, A. **211**, 118, 119; E. Buchner, B. **30**, 1949). „Sie hat einen *anfangs süßlichen*, *dann stark zusammenziehenden*, *dem Alaun ähnlichen Geschmack*.“ „Besitzt den von Spiegel erwähnten *Alaungeschmack*.“ *Suberonhydrocyanid* wird mit konzentrierter *Salzsäure* behandelt.

d-Weinsäure, $\text{HCO}_2\text{—CH(OH)—CH(OH)—CO}_2\text{H}$.

Kaliumsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Kolbe, II, 483; Hager, II, 219), *salzig*, *schwach bitter*.

Kaliumnatriumsalz, *Seignettesalz*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Schmidt, I, 593; Hager, II, 225), *mild salzig*, *bitterlich kühlend* (H.); *nicht unangenehm salzig* (S.)

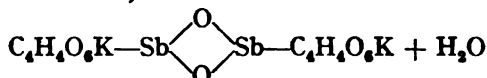
Kaliumammoniumsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNH}_4$ (Schmidt, I, 595; Hager, II, 222), *kühlend salzig*, *dann stechend ammoniakalisch*.

Calciumsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Kolbe, II, 483), *geschmacklos*.

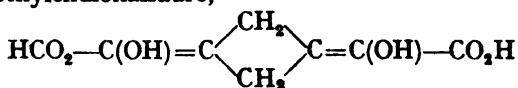
Magnesiumsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Mg} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Kolbe, II, 483; Hager, II, 337), *wenig schmeckend* (K); *erdig*, *dann mild salzig* (E.).

Aluminiumsalz (Kolbe, II, 483), *süßlich herbe*.

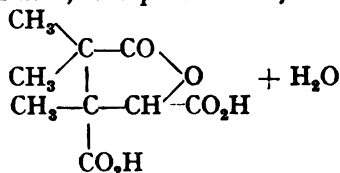
Brechweinstein,

(Hager, II, 955), etwas süß, *dann ekelhaft metallisch*.Traubensaures Kalium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (R. Fresenius, A. 41, 6), *kühlend salzig*.

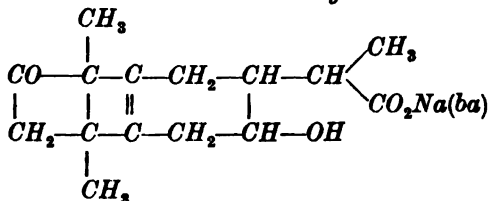
Tetramethyldioxyalsäure,



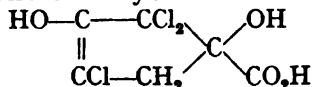
(O. Kaltwasser, B. 29, 2273), bitter.

Citronensäure, $\text{HCO}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{HO} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.Ammonsalz, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ (Fehling, II, 743), *sauer und kühlend bitter*.Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, II, 747), *säuerlich*.Magnesiumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{Mg}_3 + 14 \text{H}_2\text{O}$ (Schmidt, I, 623; Hager, II, 325), *geschmacklos (S.); schwach bitterlich (H.)*.Eisenoxydsalz, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Fe} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, II, 744), *süßlich*. α -Oxycamphoronsäure, Camphoronsäure,(J. Kachler, A. 159, 286; ders. und F. V. Spitzer, M. 9, 711), *rein und angenehm sauer*.

Santoninsaures Natrium und Baryum

(W. Heldt, A. 63, 25), *alkalisch*.

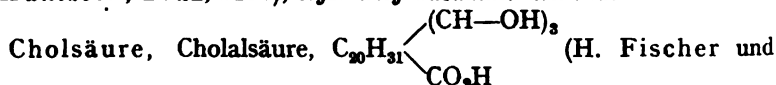
Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure,

(A. Hantzsch, B. 20, 2781; C. Hoffmann, B. 22, 1267), *sauer, zugleich aber deutlich süß*; Ammonsalz, $\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$: *sehr süß*. Man löst 40 g Phenol in 800 g Natronlauge (1 : 10), ver-

dünnt mit Wasser auf $1\frac{1}{2}$ l, kühlt mit Eis und leitet ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden Chlor ein, bis die Flüssigkeit hellschokoladenfarbig geworden ist. Dann säuert man an, filtriert nach einigen Stunden und äthert die Säure aus. Aus dem Ätherrückstand wird durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak das Ammonsalz gewonnen und aus diesem die freie Säure mit mäßig konzentrierter Salzsäure.



(A. Hantzsch, B. 21, 2432), eigenartig zusammenziehend.



P. Meyer, H. 76, 96; S. Bondi und E. Müller, H. 47, 501), süßlich bitter (B. und M.); intensiv bitter (F. und M.). 5 kg Rindergalle werden mit 1 kg 30 proz. Natronlauge 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man füllt auf 5 l auf und fällt bei 50° mit konzentrierter Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Wasser durchgeknetet, auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und in 4 l verdünntem Ammoniak gelöst. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung wird mit überschüssigem Baryumchlorid gefällt. Das Filtrat versetzt man mit 1 l 95proz. Alkohol. Man filtriert wiederum und fällt mit konzentrierter Salzsäure die Cholsäure aus.

Choleinsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (P. Latschinoff, B. 18, 3039; 19, 1140; H. Fischer und P. Meyer, H. 76, 96; Lassar-Cohn, H. 17, 607), rein bitter; *geschmacklos* (F. und M.). Der Barytniederschlag von der Darstellung der Cholalsäure wird mit Soda in das Natriumsalz verwandelt. Filtrat eindampfen und mit Alkohol extrahieren. Der Alkoholrückstand wird mit Baryumacetat von Fettsäuren befreit. Sobald keine Baryumsalze mehr ausfallen, wird das Filtrat mit Salzsäure zerlegt, um die Choleinsäure zu erhalten.

Desoxycholsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (F. Mylius, B. 19, 373; H. Fischer und P. Meyer, H. 76, 96), rein bitter (M.); ganz schwach bitter (F. u. M.). Entsteht durch Reduktion von Cholsäure.

Substanz ist nach Lassar-Cohn (B. 26, 147), mit Choleinsäure identisch.

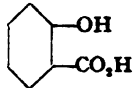
α -Hyocholalsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (cf. A. Strecker, A. 70, 192; S. Jolin, H. 12, 554; 13, 233), ausgeprägt bitter. Natriumsalz $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{Na}$ in 1proz. Lösung stark bitter. Aus verseiften Schweinegalle.

β -Hyocholalsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (?) (S. Jolin, H. 13, 233). Natriumsalz $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{Na}$ (+ $\frac{1}{2}$ H_2O) in 1proz. Lösung stark bitter.

β -Phocaecholalsäure (Isocholsäure), $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (O. Hammarsten, H. 61, 487), fast rein bitter. Aus Walroßgalle.

Fellinsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (Lassar-Cohn, H. 19, 566; C. Schotten, H. 11, 274), *geschmacklos*.

In unreinem Zustande von Schotten bitter gefunden.

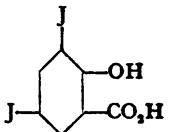
Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure,  (R. Piria, A. 30,

165; Darst. H. Kolbe, D.R.P. 426, Kl. 12, 3. Juli 1877; siehe S. 368), süßlich sauer, *kratzend*. Aus Phenolnatrium mit Kohlensäure unter Druck.

Natriumsalz, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2Na \end{cases}$ (Hager, II, 461), *widerlich* süß.

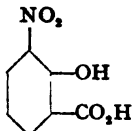
Magnesiumsalz, $\left[C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2 \end{cases} \right]_2 Mg + 4 H_2O$ (Hager, II, 331), süß-bitterlich.

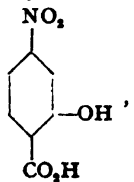
Cadmiumsalz, $\left[C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2 \end{cases} \right]_2 Cd$ (H. Thoms, Die Arzneimittel der organischen Chemie, 1897, Berlin, Julius Springer, S. 40), süßlich *zusammenziehend*.

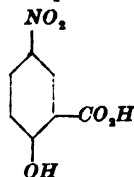
3,5-Dijodsalicylsäure,  (Hager, I, 104; Darst.

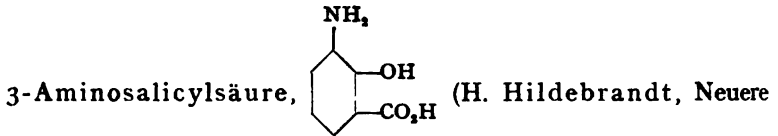
P. Weselsky, A. 174, 103), süßlich. Man behandelt Salicylsäure in 90proz. Alkohol mit Jod (4 Atome) und Quecksilberoxyd. Das Filtrat wird abgedampft und die Säure mit Sodalösung ausgezogen.

Der Geschmack ist auffallend und möglicherweise irrtümlich angegeben. Man sollte annehmen, daß der starke Jodgehalt den Süßgeschmack aufheben oder sogar in bitter überführen müßte. Dijodphenole schmecken äußerst bitter.

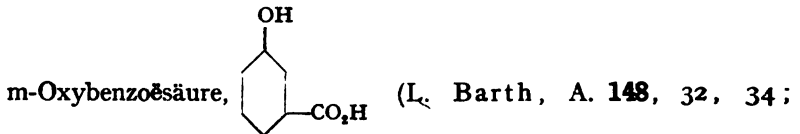
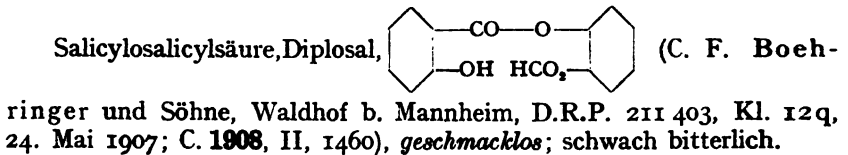
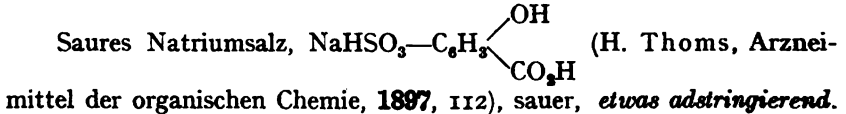
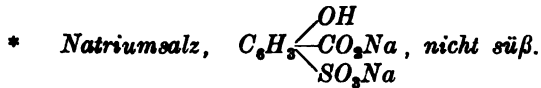
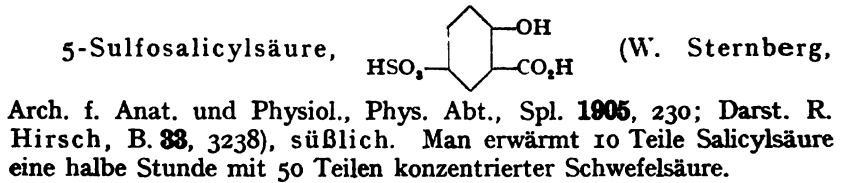
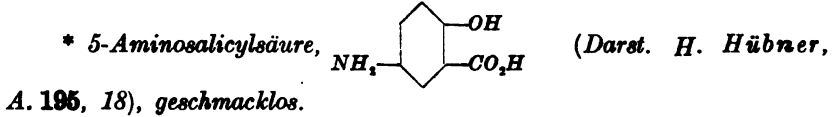
3-Nitrosalicylsäure,  , bitter, siehe S. 164.

4-Nitrosalicylsäure,  , bitter, siehe S. 164.

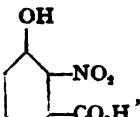
5-Nitrosalicylsäure,  , *adstringierend*, siehe S. 164.

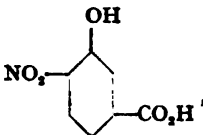


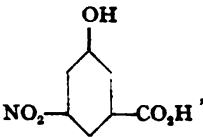
Arzneimittel, **1907**, 61; Darst. O. Zahn, J. pr. N.F. **61**, 532), schwach süß, *geschmacklos* (*). Man erwärmt 400 g Zinnsalz und 1 l konzentrierte Salzsäure auf dem Dampfbad und gibt allmählich 100 g Nitrosalicylsäure hinzu. Das ausgeschiedene Chlorhydrat der Aminosäure wird in 600 g Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat wird mit 1½ l konzentrierter Salzsäure gefällt.

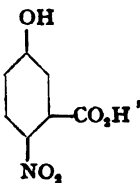


H. Offermann, A. **280**, 6, 7), süß. 500 g m-sulfobenzoësaures Natron werden mit 200 ccm konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu gibt man 100 g gepulvertes Natriumhydrat. Die Masse wird in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kalinatron eingetragen. Man bringt die Schmelze allmählich auf 210—220° und erhält sie 2 Stunden auf dieser Temperatur. Verarbeitung in bekannter Weise.

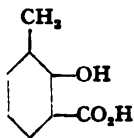
2-Nitro-3-oxybenzoësäure, , süß, siehe S. 164.

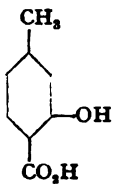
4-Nitro-3-oxybenzoësäure, , bitter, siehe S. 165.

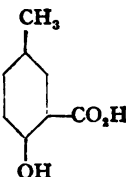
5-Nitro-3-oxybenzoësäure, , sauer und adstringierend, siehe S. 165.

6-Nitro-3-oxybenzoësäure, , sauer, siehe S. 165.

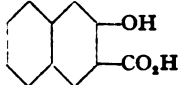
p-Oxybenzoësäure, $HO-C_6H_4-CO_2H + H_2O$ (W. Sternberg, *Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 230*), geschmacklos.

* *o*-Kresotinsäure,  (Darst. R. Ihle, J. pr. N.F. 14, 456). Natriumsalz: stark süß. Darstellung aus *o*-Kresolnatrium mit Kohlensäure.

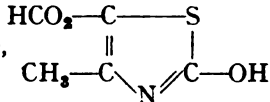
* *m*-Kresotinsäure,  (Darst. R. Biedermann und W. H. Pike, B. 6, 324). Natriumsalz: sehr schwach süß. Aus *m*-Kresolnatrium und Kohlensäure.

p-Kresotinsäure,  (Hager, I, 46; Darst. R. Ihle,

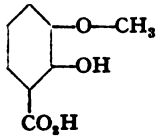
J. pr. N.F. 14, 454). Natriumsalz: *nicht süß*, Spur bitter, *nicht widerlich*. Aus p-Kresolnatrium mit Kohlensäure.

* β -Oxynaphthoësäure,  (Darst. R. Schmitt

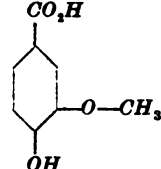
und E. Burkard, B. 20, 2702). Natriumsalz: *brennend süßlich*. Darstellung aus β -Naphtholnatrium mit Kohlensäure bei 280—290°.

Methoxythiazolcarbonsäure,  (H. Zürcher,

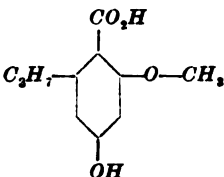
A. 250, 287), stark sauer. Aus Rhodankalium und Chloracetessigester usw.

Guajacolcarbonsäure,  (Chem. Fabr. F. v. Heyden

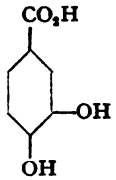
Nachf., Radebeul b. Dresden, D.R.P. 51 381, Kl. 22, 4. April 1889), bitter. Aus Guajacolnatrium und Kohlensäure.

Vanillinsäure,  (Darst. F. Tiemann, B. 8, 512, 1123).

Natriumsalz: *nicht charakteristisch*. Durch Oxydation von Coniferin oder Vanillin.

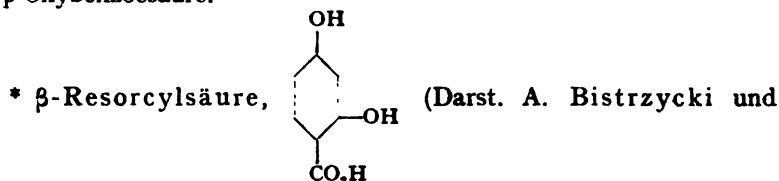
Divaricatisäure,  (O. Hesse, J. pr. N.F. 83,

33), zuerst ohne Geschmack, bald aber stechend und kratzend und zum Husten reizend (nicht bitter). Darstellung aus Divaricatsäure (S. 379).

Protocatechusäure,  (O. Hesse, A. 112, 54; Darst.

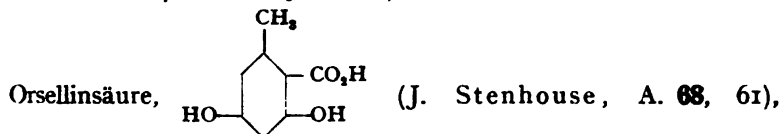
Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, D.R.P. 81 298, Kl. 12, 3. Mai 1894), sauer und zugleich bitter. Durch Einwirkung

von Brom auf Chinasäure. Durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf p-Oxybenzoësäure.



St. v. Kostanecki, B. 18, 1985). Natriumsalz: sehr süß. Man erwärmt 20 g Resorcin mit 100 g Kaliumbicarbonat und 200 g Wasser 1½ Stunde auf dem Wasserbade, kocht schnell auf, übersättigt mit Salzsäure und äthert aus. Reinigung durch Sodalösung, durch die die Säure dem Ätherauszug entzogen wird..

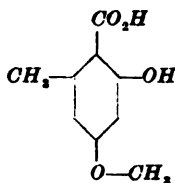
Nach S. Fränkel (Arzneimittelsynthese, 1912, Julius Springer, Berlin, S. 151) sind alle Dioxybenzoësäuren geschmacklos. Das trifft zweifellos nicht zu (Protocatechusäure, β -Resorcylsäure).



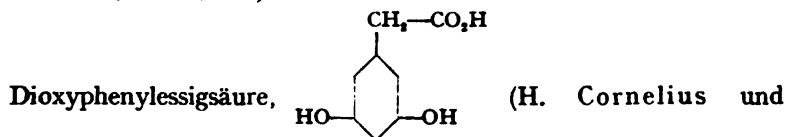
schwach sauer und bitterlich. Erythrin wird mit Barytwasser erwärmt, bis Salzsäure keinen gallertartigen Niederschlag mehr ausfällt. Dann säuert man an usw.

Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$ (J. Stenhouse, A. 68, 84), geschmacklos. Aus der Flechte *Evernia prunastri*.

Die Verbindung ist ein Derivat der Everninsäure



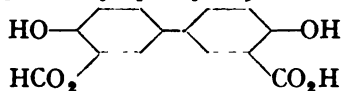
(K. Hoesch, B. 46, 892).



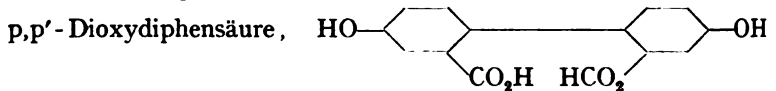
H. v. Pechmann, B. 19, 1449), stark sauer.

Substanz hätte nach der Neutralisation gekostet werden müssen.

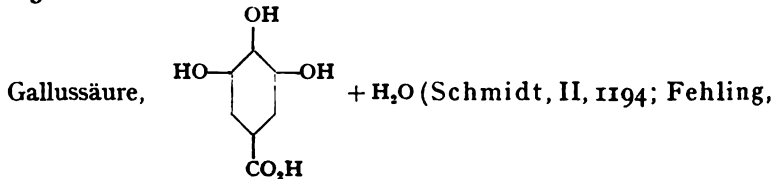
Disalicylsäure, 3,8-Dioxydiphenyl-2,9-dicarbonsäure,



(R. Schmitt und C. Kretzschmer, B. **20**, 2703; cf. C. Bülow und U. v. Reden, B. **31**, 2577), schwach bitter. Man erhitzt Diphenolnatrium mit flüssiger Kohlensäure im Autoklaven auf 200°.

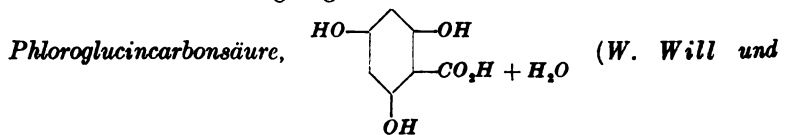


(J. Schmidt und R. Schall, B. **38**, 3771), intensiv bitter. Aus der entsprechenden Diaminodiphensäure durch Diazotieren und Verkothen. Cf. S. 308.



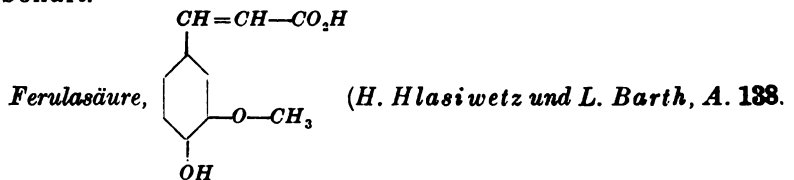
III, 328), herb, schwach säuerlich. Man läßt Tannin (Galläpfelauszug) schimmeln oder zersetzt es mit verdünnter Schwefelsäure.

Pyrogallol hat also gleich dem Phloroglucin seinen Geschmack beim Übergang in die Carbonsäure verloren.

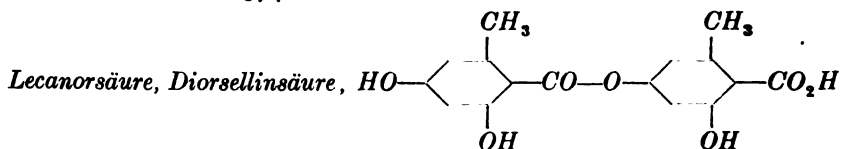
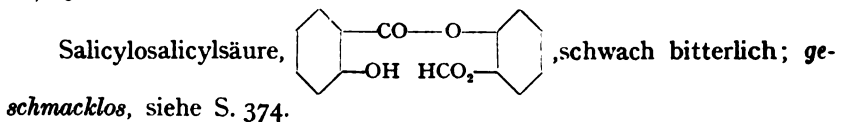


K. Albrecht, B. **17**, 2104; Darst. Zd. H. Skraup, M. **10**, 724), herb zusammenziehend.

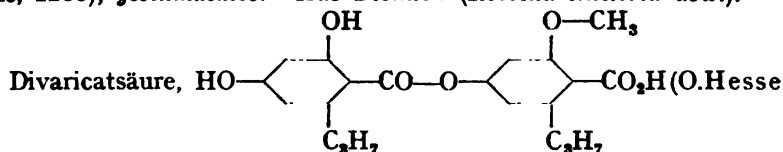
Phloroglucin verliert also beim Übergang in die Carbonsäure seinen Süßgeschmack, während Resorcin ihn beibehält.



64), geschmacklos.



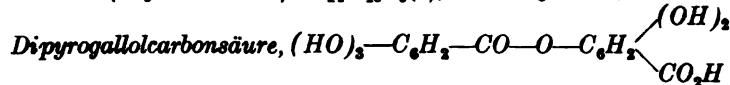
(F. Rochleder und W. Heldt, A. 48, 4; E. Fischer und H. O. L. Fischer, B. 46, 1138), geschmacklos. Aus Flechten (*Rocella tinctoria* usw.).



J. pr. N.F. 83, 27). „Vollkommen gereinigt zeigt die Säure beim Kauen zunächst keinen Geschmack, dann macht sich ein sehr schwach bitterer Geschmack bemerkbar, dem bald ein Stechen und Kratzen, sowie Hustenreiz folgt.“ Aus der Flechte *Evernia divaricata* (illyrica) Zahlbrückner.

Gyrophorsäure, $C_6H_3(OH)(CO_2H)(CH_3)-O-CO-C_6H_2(CH_3)(OH)_2$? (J. Stenhouse, A. 70, 218; W. Zopf, A. 300, 330; 313, 322, 326), geschmacklos. Aus *Gyrophora pustulata*, *hirsuta* und anderen Arten.

Tannin (Digallussäure?), $C_{14}H_{10}O_9$ (?), adstringierend, siehe S. 260.



(H. Schiff, A. 245, 37), adstringierend. Man erwärmt Pyrogallolcarbonsäure mit viel Phosphoroxychlorid 6–7 Stunden auf 80–90°.

α -Digallussäure, $(HO)_3-C_6H_2-CO-O-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$ (H. Schiff, A. 170, 49), stark adstringierend. Man erwärmt Gallussäure mehrere Stunden mit Phosphoroxychlorid.

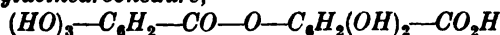
Digallussäure, $(HO)_3-C_6H_2-CO-O-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$ (E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 225, 242; E. Fischer, B. 41, 2890). „Der Geschmack ist anfangs etwas bitter-sauer, später tritt ein anhaltender süßer Geschmack ein.“ Molekulare Mengen von Dicarbomethoxygallussäure und Tricarbomethoxygallussäurechlorid werden bei Gegenwart von n-Natronlauge und Äther unter starker Kühlung miteinander in Reaktion gebracht. Die entstandene Estersäure wird mit verdünntem Ammoniak verseift.

Der Süßgeschmack ist sehr auffallend, weil er der Gallussäure selbst abgeht, und weil analoge Körper meist nur adstringierend schmecken. Doch war die Verbindung nach Fischers eigenen Angaben nicht völlig rein, und von der (A. 384, 242) ganz einheitlichen Substanz wird der Geschmack nicht angegeben.

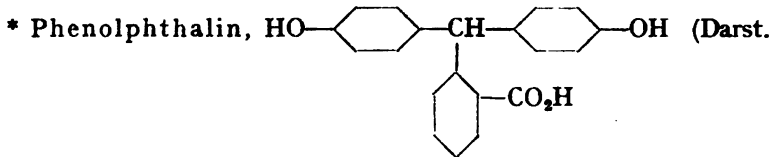
Chebulsinsäure, $C_{14}H_{14}O_{10}$ (?) (Fridolin, C. 1884, 64r), süß, Die Steinfrüchte von *Terminalia Chebula* werden mit Alkohol extrahiert. Der Verdunstungsrückstand wird in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Kochsalz gesättigt. Die ausgefallene Masse wird mit Essigäther gelöst. Man verdampft den Auszug und läßt ihn aus wenig Wasser krystallisieren.

Chebulsinsäure ist ein Pyrogallol- und jedenfalls auch Gallussäurederivat.

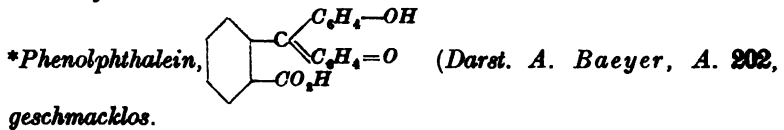
Diphloroglucincarbonsäure,



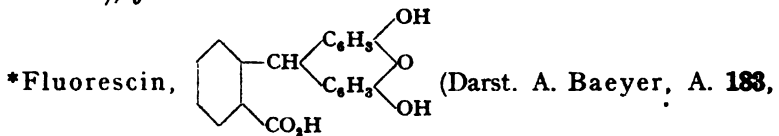
(H. Schiff, A. 245, 40), viel weniger zusammenziehend als Dipyrogallolcarbonsäure. Man erwärmt Phloroglucincarbonsäure mit viel Phosphoroxchlorid.



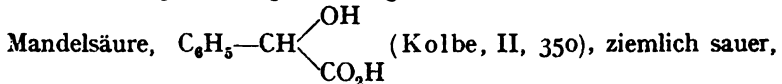
A. Baeyer, A. 202, 80), unangenehm bitter, dann deutlich süß. Man kocht Phenolphthalein ca. eine halbe Stunde mit Zinkstaub und Natronlauge bis zur Entfärbung. Dann verdünnt man und gießt in überschüssige Salzsäure. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.



588; Darst. A. Classen und W. Löb, B. 23, 1605; D.R.P. 85930, Kl. 12, 27. Mai 1894), geschmacklos.

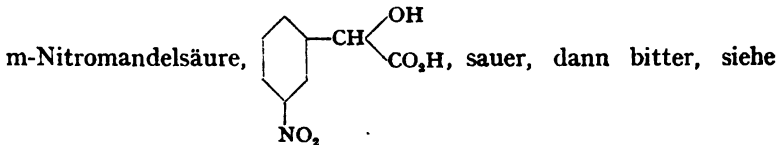


26; J. Herzig, M. 13, 423), erst bitter, dann stark süß. Man erwärmt Fluorescein mit Natronlauge und Zinkstaub. Mit Säuren erhält man eine weiße milchige Fällung, die ausgeäthert wird.



etwas zusammenziehend.

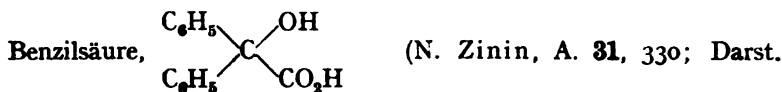
Kaliumsalz: mild, kaum salzig, sehr schwach nach süßen Mandeln.



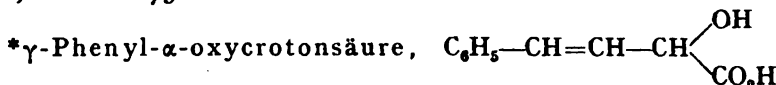
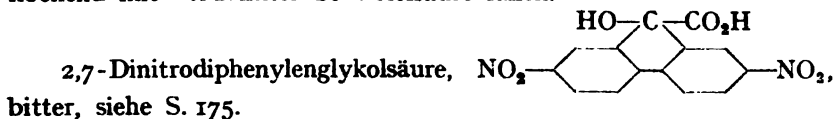
S. 166.

Furylglykolsäure, $C_4H_3O-CH(OH)-CO_2H$ (E. Fischer und F. Brauns, B. 46, 895), stark sauer.

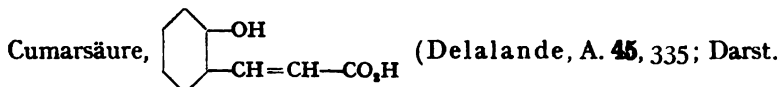
Leider ist nicht das Natriumsalz gekostet worden.



H. v. Liebig, B. **41**, 1644), säuerlich bitter *metallisch*. Zu 100 g Benzil gibt man 100 g Kalihydrat und 200 g Wasser, nach der Auflösung noch 200 g Alkohol. Dann erhitzt man 10—12 Minuten zum Kochen. Krystalle absaugen, mit Alkohol waschen, in 1—2 l Wasser lösen und das Filtrat kochend mit verdünnter Schwefelsäure fällen.

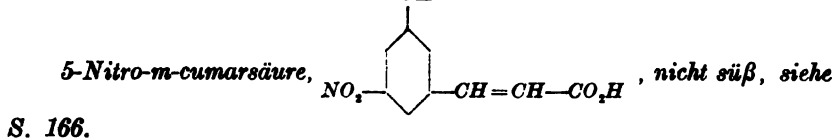
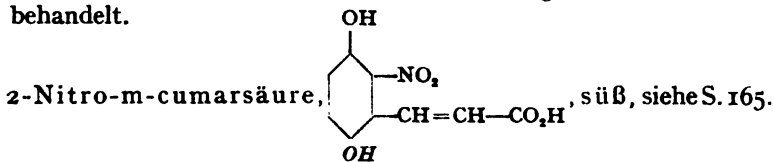


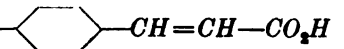
(Darst. R. Fittig und N. Petkow, A. **299**, 20, 25), *anfangs geschmacklos, dann stark süß*. Eine Lösung von 10 g Zimtaldehydcyanhydrin in 150 ccm Äther wird unter starker Kühlung mit so viel konz. Salzsäure versetzt, daß eine homogene Mischung entsteht. Nach 2—3 Tagen fügt man Wasser hinzu, schüttelt die Säure mit Sodalösung aus und fällt sie mit verdünnter Salzsäure.

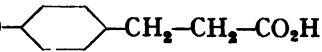


R. Fittig und G. Ebert, A. **226**, 351), bitter. Cumarin wird mit eitelalkoholischem Natron längere Zeit gekocht.

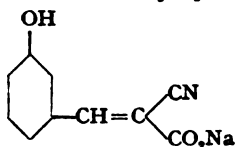
α -Hydrocumarinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (C. Zwenger, A. Spl. **8**, 32), etwas bitter. Cumarin wird in heißer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt.



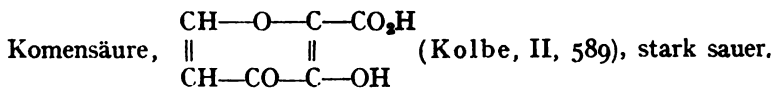
p-Cumarsäure, HO——CH=CH—CO₂H (H. Hlasiwetz, A. **136**, 33; Darst. G. Eigel, B. **20**, 2528; F. Tiemann und H. Herzfeld, B. **10**, 65), fast geschmacklos. Man erhitzt *p*-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat.

p-Hydrocumarsäure. Phloretinsäure, HO——CH₂—CH₂—CO₂H (H. Hlasiwetz, A. **96**, 120; Kolbe, II, 354), etwas herb, säuerlich adstringierend; Kaliumsalz: salzig.

m-Oxycyanzimsaures Natrium, Zymphen, Zimphen

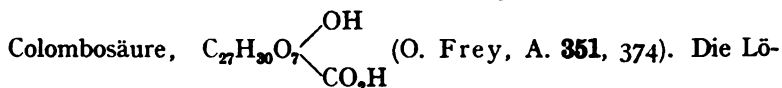


(Fiquet, Pharm. Ztg. **52**, 49; Journ. de Pharm. et de Chim. (1905), **22**, Nr. 12; C. **1907**, I, 581), bitter *zusammenziehend*, *schwach aromatisch*.



Eisenoxydsalz: fast geschmacklos.

Quercetinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (H. Hlasiwetz, A. **112**, 102), etwas adstringierend. *Quercetin* wird mit Kalihydrat erhitzt.

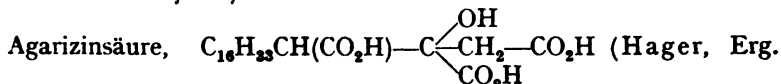


sungen sind intensiv bitter. Aus Columbin durch Kochen mit Kalilauge.

Amarsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (N. Zinin, J. **1870**, 587; F. Klingemann, A. **275**, 67). Säure und Salze schmecken intensiv bitter. Man kocht Benzaldehyd und Desoxybenzoin mit alkoholischem Natron.

Carminsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$ (F. Preißer, A. **52**, 376), ekelhaft, sehr widrig. *Darstellung aus Cochenille*.

Substanz war jedenfalls nicht rein.

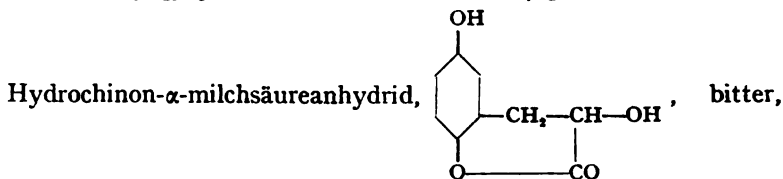


33). Lithiumsalz: (Hager, Erg. 451), kratzig und salzig. *Natriumsalz geschmacklos*.

Kojisäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, (T. Yabuta, Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**, 51 ff., C. **1913**, I, 1285), bitter, in wässriger Lösung etwas sauer.

Estersäuren siehe S. 465.

Chinid, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, etwas süßlich, siehe S. 463.



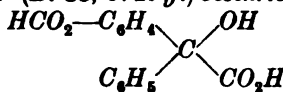
siehe S. 464.

Aus der Fülle der Oxysäuren, deren Geschmack von Interesse wäre, erwähnen wir nur einige Typen. Ein flüchtiger Blick über den vorhandenen Stoff zeigt, wie wenig die aromatischen Oxysäuren untersucht sind, namentlich auch in der Hinsicht, wie weit der Geschmack der o-, m- und

p-Oxysäuren durch andere Gruppen, die in das Molekül eintreten, modifiziert wird. Eine Untersuchung der α -Oxysäuren (Mandelsäuren, Benzilsäuren) wäre wünschenswert.

Ich erinnere nur an die Halogenbenzilsäuren (H. Biltz, B. 43, 1818, P. J. Montagne, R. 21, 21) und die zahlreichen Diphenylenglykolsäuren, die J. Schmidt und K. Bauer (B. 38, 3740 ff.) beschrieben haben, ferner

an die Benzhydroidicarbonsäure



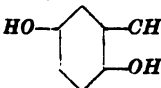
und Benzhydrol-

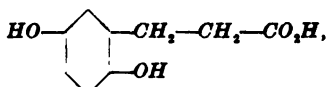
tricarbonsäure $(\text{HCO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (C. Graebe und P. Juillard,

B. 21, 2004; A. 242, 232). Analoga des Phenolphthalins und Fluorescins müßten gekostet werden. Nicht bekannt ist der Geschmack der β - und α -Methyl- und der α, β -Dimethylglycerinsäure, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$,

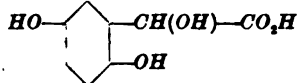
CH_3-C $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ CH_2-OH , $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ CH_3 (P. Melikoff, A. 234,

208, 218, 232), der o-Oxyphenyllessigsäure (S. Czapliski, St. v. Kostanecki und V. Lampe, B. 42, 828), der Hydrochinonacryl-

säure  , Hydrochinonpropionsäure



Hydrochinonglykolsäure



, Homogentisinsäure

 (O. Neubauer und L. Flatow, H. 52, 391 ff.)

und ungezählter isomerer und analoger Säuren. Auch Digentisinsäure, β -Diresorcylsäure und Diprotocatechusäure (E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 230, 233, 238) werden ohne Angabe des Geschmacks beschrieben.

VII. Sulfonsäuren.

(Arsinsäuren, Borsäuren.)

Über den Einfluß, den die Sulfogruppe auf den Geschmack ausübt, herrscht noch große Unklarheit, die nur durch systematische Untersuchung eines wesentlich vermehrten Materials aufgeheilt werden könnte. Bei vielen der unten angeführten Säuren sind nicht die Natriumsalze gekostet worden, ein Fehler, der die Prüfung entwertet. Es ist anzunehmen, daß vielfach durch die Sulfogruppe der Geschmack, welcher in unlöslichen Körpern latent ist, her-

vergerufen wird. So werden Pseudocumol, Methylisopropylbenzol und Campher in Süßstoffe, Phenanthren und Anthrachinon in Bitterstoffe durch die Sulfurierung übergeführt. Hierher gehört auch die Beobachtung, daß im Triazingebiet (S. 640) die Sulfogruppe die Trägerin des Geschmacks ist, und daß sie das unlösliche Tyrosin in einen Süßstoff zu verwandeln vermag (588, 605, 643). Andererseits kann sie die Süßkraft vieler Verbindungen vernichten. So schmecken salicylsulfonsaures und dulcinsulfonsaures Natrium (S. 374 bzw. S. 695) nicht mehr süß. Conf. S. 110.

Freie Phenol(Naphthol)sulfonsäuren schmecken meist herbe, adstringierend. Die Salze der Phenol(Naphthol)sulfonsäuren schmecken bitter, manchmal mit süßem Beigeschmack (p-Guajacolsulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure). Alle Nitrosulfonsäuren (S. 167) schmecken bitter. Aminosulfonsäuren siehe S. 639. Sehr interessant ist der Süßgeschmack des Dehydroindigobisulfits (S. 386). Sulfonsäuren von Azo- und Azimidoverbindungen (S. 735, 738) sind bitter, oftmals — als freie Säuren — sauer und adstringierend. Nur p-aminoazobenzolsulfonsaures Natron (S. 735) hat süßen Nachgeschmack.

Wie bei den Carbonsäuren (S. 298), so hat auch bei den Sulfonsäuren das Schwermetall einen bestimmenden Einfluß auf den Geschmack. Die Bleisalze der Camphersulfonsäure, Methyl- und Chlormethylsulfonsäure schmecken süß (gleich dem amylnschwefelsauren Blei), desgleichen die Silbersalze der Methyl-, Chlormethyl- und Trichlormethylsulfonsäure. „Metallisch“ schmecken sulfo-camphylsaures und p-phenolsulfonsaures Silber.

Erwähnt sei schließlich noch die Geschmacksverschiedenheit der beiden isomeren methylisopropylbenzolsulfonsauren Baryumsalze (süß bzw. bitter).

Methylsulfonsaures Blei, $(\text{CH}_3-\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ (H. Kolbe, A. 54, 179), „besitzt den die Bleisalze charakterisierenden süßen Geschmack.“ Aus der Säure mit Bleicarbonat.

Silbersalz, $\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{Ag}$ (H. Kolbe, A. 54, 179), süßlich *metallisch*.

Chlormethylsulfonsaures Blei, $(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ (H. Kolbe, A. 54, 172), süß, *dann zusammenziehend*.

Silbersalz, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{SO}_3\text{Ag}$ (H. Kolbe, A. 54, 173), süßlich *widrig metallisch*.

Baryumsalz, $(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ (H. Kolbe, A. 54, 173), *kühlend salzig*.

Dichlormethylsulfonsaures Kalium, $\text{CHCl}_2-\text{SO}_3\text{K}$ (H. Kolbe, A. 54, 164), schwach salzig.

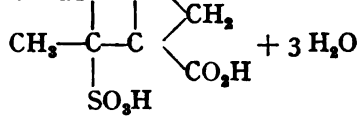
Trichlormethylsulfonsaures Blei, $(\text{CCl}_3-\text{SO}_3)_2\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (H. Kolbe, A. 54, 163), süß *herbe*.

Silbersalz, $\text{CCl}_3-\text{SO}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$, (H. Kolbe, A. 54, 162), süßlich *metallisch*.

Kaliumsalz, $\text{CCl}_3\text{—SO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ (H. Kolbe, A. **54**, 158), *herb widerlich*.

Die Salze besitzen meist einen herben metallischen Geschmack.

Sulfocamphylsäure, $(\text{CH}_2)_2\text{C—CH}$ (Ph. Walter,



A. ch. [3] **9**, 177, 186; A. **48**, 249; J. Kachler, A. **160**, 179; Darst. W. Königs und J. Hörlin, B. **26**, 812; W. H. Perkin jun, Soc. **73**, 820). Man erwärmt 20 g Camphersäure 4—5 Stunden lang mit 40 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, gießt in das 3—4 fache Volumen Wasser, kocht kurze Zeit und filtriert nach dem Erkalten. Das Filtrat schüttelt man 6 mal mit Äther aus und verdampft die wässrige Lösung. Die Säure krystallisiert aus.

Kaliumsalz, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{SK} + \text{H}_2\text{O}$ (?), *stechend kühlend*.

Kaliumsalz, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SK}_2$, *stechend kühlend*.

Ammonsalz, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}(\text{NH}_4)_2$, *scharf*.

Baryumsalz, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SBa}$, *unangenehm salzig und zugleich süß*.

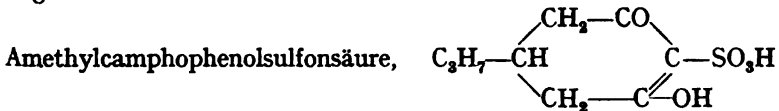
Bleisalz, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S})_2\text{Pb} + 6 \text{H}_2\text{O}$, *süß*.

Silbersalz, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{SAg}_2 + \text{H}_2\text{O}$, *unangenehm metallisch*.

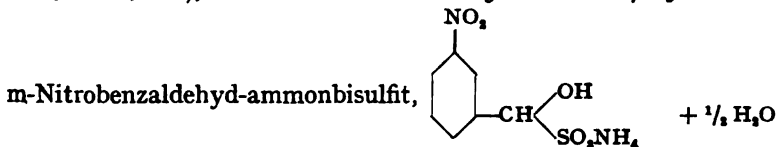
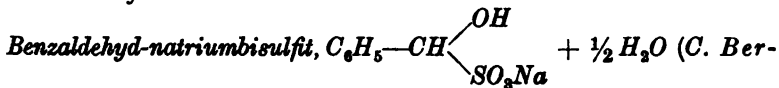
*o-bromcamphersulfonsaures Ammon, d- α -bromcampher- π -sulfon-

saures Ammon, $\text{NH}_3 \cdot \text{HSO}_3\text{—C}_9\text{H}_{13}$ (Darst. F. St. Kipping

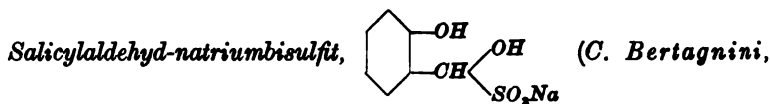
und W. J. Pope, Soc. **63**, 580; **67**, 356), bitter. 100 g Bromcampher, 200 g Chloroform und 175 g Sulfuryloxychlorid werden 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man gießt in Wasser und sättigt die wässrige Schicht mit Calciumcarbonat.



(P. Cazeneuve, C. r. **110**, 961), bitter, *gerbsäureartig*. 1 Teil β -Chlorcampher wird mit 5 Teilen konz. Schwefelsäure 30 Stunden auf 65° erhitzt. Man saugt absorbierte SO_2 und HCl ab, verdünnt und neutralisiert mit Baryumcarbonat usw.



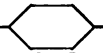
(C. Bertagnini, A. **85**, 191), bitter und schwefelig.



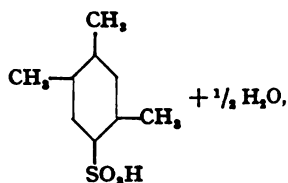
A. 85, 195), schwefelig und stechend.

Dehydroindigo-natriumbisulfit, $C_{16}H_8O_2N_2 \cdot 2 NaHSO_3$ (L. Kalb, Brit. Journ. Phot., 1909, 945; Ch. Z., Rep., 1910, 460; Darst. D.R.P. 217 477, Kl. 12 p, 29. Dezember 1908), intensiv süß. Man schüttelt 50 g gepulverten Dehydroindigo 12 Stunden mit 1000 Teilen Natriumbisulfitlösung (38—40° Bé). Das abgeschiedene Salz wird mit Kochsalzlösung gewaschen.

Die Konstitution ist nicht bekannt.

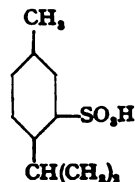
p-Äthylbenzolsulfonsäure, C_2H_5 - (L. Sempotowski, B. 22, 2662), herbe. Man schüttelt kochendes Äthylbenzol mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure.

*Pseudocumol-5-sulfonsäure,



(Darst. O. Jacobsen, A. 184, 199). Natriumsalz erst schwach bitter, dann rein süß. Pseudocumol wird mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure ($d = 1,83$) geschüttelt. Man erhitzt auf 80—90°. Mit wenig Wasser entsteht dann eine untere Schicht, die fast keine Sulfonsäure enthält. Man trennt und bringt durch weiteren Zusatz von Wasser die Sulfonsäure zum Auskrystallisieren.

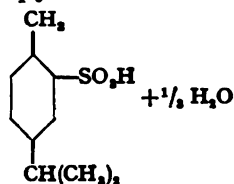
1-Methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfonsäure,



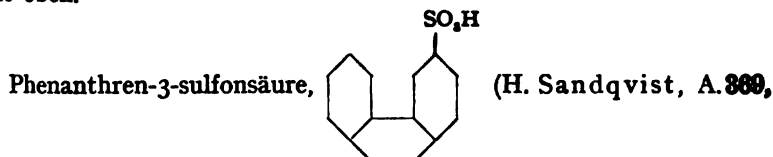
Ad. Claus, B. 14, 2142). Baryumsalz $\left(\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_3-SO_3 \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{array} \right)_2 Ba + 3 H_2O$

„besitzt einen lange anhaftenden intensiv süßen Geschmack, während das Salz der α -Sulfonsäure einen herben bitteren Geschmack hat“. Man erhitzt einen Teil Cymol mit 5 Teilen Schwefelsäure unter öfterem Schütteln 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Die Lösungen der Baryumsalze werden mit Tierkohle entfärbt. Das Salz der α -Sulfonsäure krystallisiert aus. Die Lauge wird zum Sirup eingedampft und mehrmals mit Eitelalkohol behandelt, um cymoldisulfonsaures Baryum zu entfernen. Das β -Salz erhält man so als zähen Sirup, der durch weiteres Trocknen schließlich hart und pulverisierbar wird.

1-Methyl-4-isopropylbenzol-2-sulfonsäure,

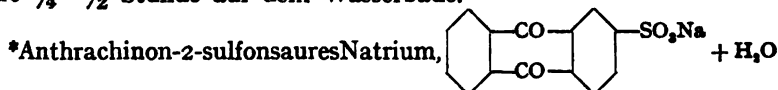


(Ad. Claus, B. 14, 2142). Baryumsalz: *herbe*, bitter. Darstellung siehe oben.



105, cf. A. Werner, B. Löwenstein, E. Frey und M. Kunz, A. 321, 266), stark sauer und bitter. Gleiche Teile Phenanthren und konz. Schwefelsäure werden längere Zeit auf 100° erhitzt. Die freie Säure wird aus dem Kaliumsalz über das Baryumsalz erhalten.

Phenanthrendisulfonsäure, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ (Eug. Fischer, B. 13, 314), sauer und bitter. Man erwärmt 1 Teil Phenanthren mit 4 Teilen Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade.



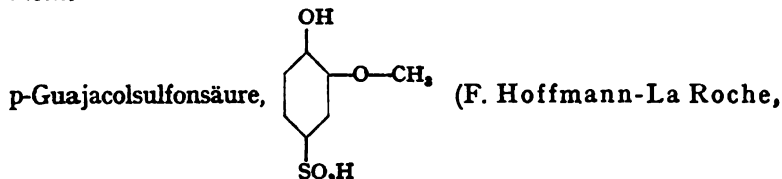
(C. Graebe und C. Liebermann, A. 160, 131; C. Liebermann, A. 212, 44), bitter. Eine Mischung gleicher Teile rauchender Schwefelsäure (45—50 % SO_3) und Anthrachinon wird 1 Stunde auf 160° erhitzt.

*p-Anisolsulfonsäure, CH_3-O- (Darst. L. Gattermann, B. 32, 1154). Natriumsalz bitter, p-Anisolsulfonsäure wird in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert usw.

p-Phenolsulfonsäure, HSO_3- OH. Man läßt konz. Schwefelsäure in der Wärme auf Phenol einwirken.

Natriumsalz, $HO-C_6H_4-SO_3Na + 2 H_2O$ (Hager, II, 463), kühlend salzig und schwach bitter.

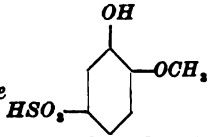
Silbersalz, *Silberol*, $HO-C_6H_4-SO_3Ag$ (Riedels Mentor, 1904, 168), metallisch.

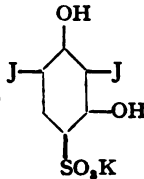


Basel, D.R.P. 105 052, Kl. 12, 27. März 1898; cf. dieselbe Firma, D.R.P.

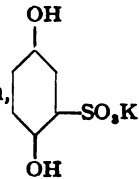
109 789, Kl. 12, 10. März 1898, D.R.P. 132 645, Kl. 129, 28. Juni 1900), schwach bitter. Guajacol wird mit konz. Schwefelsäure auf 70–80° erwärmt. p-Bromguajacol wird mit Sulfit oder Bisulfit unter Druck erhitzt.

Kaliumsalz zuerst etwas bitter, dann süß.

Das Gemisch der Säure mit der isomeren m-Sulfonsäure  schmeckt bitter; das Gemisch der Kalksalze (Hager, I, 1258), Thiocol, bitterlich, danach süßlich.

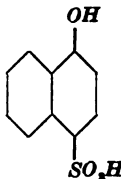
Dijodresorcinsulfonsaures Kalium, Pikrol,  (G. Darzens

und Dubois, Journ. Pharm. Chim. [5] 26, 56; Bl. [3] 7, 713), intensivbitter. Man mischt gleichmolekulare Mengen Resorcin und konz. Schwefelsäure. Nach einigen Tagen verdünnt man mit Wasser und stellt mittels Baryumcarbonat das resorcinsulfonsaure Baryum her, aus diesem die Alkalisalze. Sie werden mit Jod und Jodsäure behandelt.

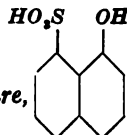
Hydrochinonmonosulfonsaures Kalium,  (A. Seyda, B. 16,

688), säuerlich bitter. 1 Teil Hydrochinon wird mit 8 Teilen schwach rauchender Schwefelsäure 3 Stunden auf 50° erhitzt.

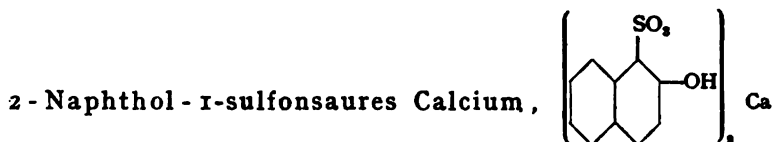
β -Hydrochinondisulfonsäure, $(HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$ (A. Seyda, B. 16, 690), adstringierend. Man erhitzt Hydrochinon mit 5 Teilen rauchender Schwefelsäure 1 Stunde auf 100–110°.

1,4-Naphtholsulfonsäure,  (H. Erdmann, A. 247, 341),

sehr adstringierend.

1,8-Naphtholsulfonsäure,  (H. Erdmann, A. 247, 348),

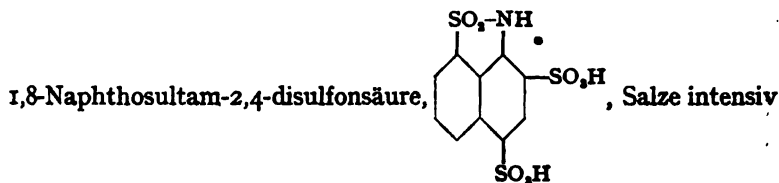
herbe.



(Hager, II, 426; E. Merck, Geschäftsbericht, 1893, 27), bitter, dann süßlich. 10 Teile β -Naphthol werden mit 8 Teilen konz. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis sich die Mischung klar in Wasser löst. Man verdünnt, sättigt mit Calciumcarbonat und dampft das Filtrat ein.

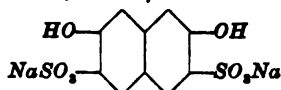


(G. Cohn; noch nicht publiziert), bitter. Man erwärmt 1,5-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure usw.

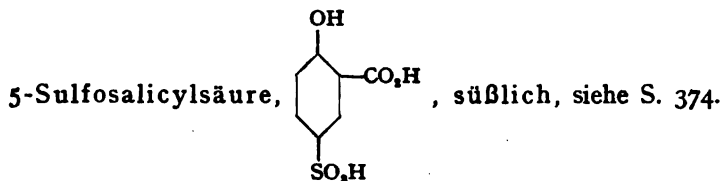


bitter, siehe S. 707.

*2,7-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonsaures Natrium,

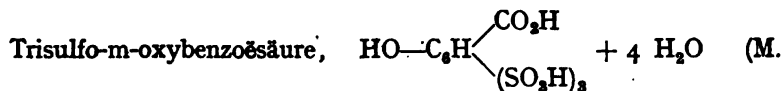


(Darst. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, D.R.P. 75142, Kl. 22, 20. August 1893), nicht charakteristisch.



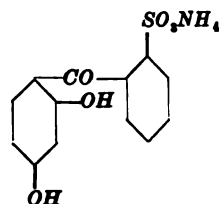
*Natriumsalz: nicht süß.

Der Geschmack der freien Säure ist auffallend und erfordert eine Nachprüfung. Dulcin verliert z. B. durch Sulfurierung seinen Süßgeschmack.



Kretschy, B. 11, 859), bitter. Durch energische Sulfurierung von m-Oxybenzoësäure.

*Dioxybenzoyl-*o*-benzolsulfonsaures Ammon,

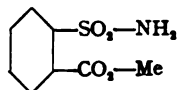


(Darst. C. Fahlberg und R. Barge, B. 22, 762; C. C. Blackshear, Am. 14, 455), nicht süß.

o-Benzamidsulfonsaures Ammon,  (C. Fahlberg

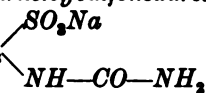
und R. Barge, B. 22, 755), nicht süß. Benzoësauresulfimid wird mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Sulfobenzoëanhydrid wird mit Ammoniakgas behandelt.

Auch *o*-sulfaminbenzoësaure Salze



(C. Fahlberg und R. Barge, B. 22, 759) sind nicht süß (cf. S. 705) dsgl. *m*- und *p*-Sulfaminbenzoësaure (sauer), siehe S. 706, 707.

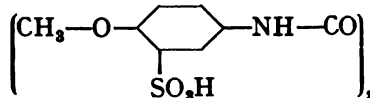
p-Äthoxyphenylharnstoffsulfonsaures Natrium, dulcinsulfonsaures Na-

tium, $C_2H_5-O-C_6H_4-NH-CO-NH_2$  (G. Cohn, A. 309, 237), nicht süß, siehe S. 695.

*Diphenethylharnstoffsulfonsaures Natrium,

$C_2H_5-O-C_6H_4-NH-CO-NH-C_6H_5(O-C_2H_5)-SO_2Na$
(G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter. Man sulfuriert Diphenylharnstoff, siehe S. 695.

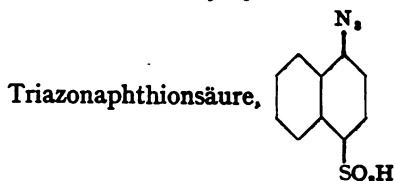
Oxal-*p*-anisidid-di-*o*-sulfonsäure,



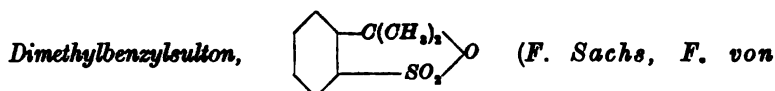
(R. Bauer, B. 42, 2113), erst kühlend, dann bitter. Man erwärmt Di-*p*-anisyl-oxalimidchlorid 5 Minuten mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad.

p-Triazobenzolsulfonsäure, $N_3-C_6H_4-SO_3H$ (P. Grieß, B. 20,

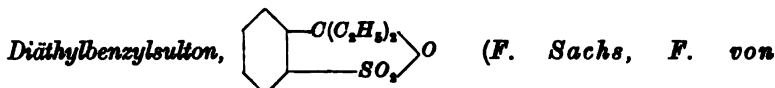
1530), sauer, dann bitter und zusammensiehend. Aus *p*-Diazobenzolsulfonsäure mit Phenylhydrazin.



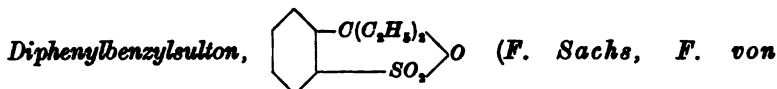
und zusammenziehend, dann bitter. Aus Diazonaphthionsäure mit Phenylhydrazin.



Wolff und A. Ludwig, B. 37, 3257), geschmacklos.



Wolff und A. Ludwig, B. 37, 3260), geschmacklos.



Wolff und A. Ludwig, B. 37, 3267), geschmacklos.



(C. E. Carlson, H. 49, 413; H. Klinger und A. Kreutz, A. 249, 149), schwach salzig. Durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumarsenit in verdünnt alkoholischer Lösung.

Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO—OH}$ (R. Bunsen, A. 46, 11), schwach säuerlich.

Natriumsalz, dimethylarsinsaures Natrium,

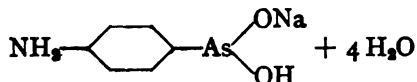


(C. E. Carlson, H. 49, 410; R. Bunsen, A. 46, 11). Die 2 proz. Lösung schmeckt indifferent. Kakodyl oder Kakodyloxyd wird mit Quecksilberoxyd oder Salpetersäure oxydiert.

Arsendiäthylsäure, Äthylkakodylsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ (H. Landolt, A. 92, 365), schwach sauer, dann bitter. Arsendiäthyl wird mit Quecksilberoxyd oxydiert. Isolierung über das Baryumsalz.

Dibenzylarsinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO}_2\text{H}$ (A. Michaelis und U. Paetow, A. 233, 83), salzig bitter. Auf ein Gemisch von Arsenchlorid und Benzylchlorid läßt man Natrium einwirken. Das entstandene Dibenzylarsintrichlorid wird mit Wasser zerlegt.

Atoxyyl, p-aminophenylarsinsaures Natrium,



(C. E. Carlson, H. 49, 414; J. D. Riedel, Mentor, 1904, 27; Darst. L. Benda, B. 41, 2369; derselbe und R. Kahn, B. 41, 1674), schwach salzig (C.); geschmacklos (R.). Arsensaures Anilin wird langsam auf 170—200° erhitzt. Man alkalisiert, verjagt das Anilin und neutralisiert die Lösung mit Salzsäure.

Äthylborsäure, $C_2H_5B \begin{matrix} \diagup OH, \\ \diagdown OH \end{matrix}$ (E. Frankland, A. 124, 142;

E. Khotinsky und M. Melamed, B. 42, 3095), sehr intensiv süß. Der Dampf schmeckt intensiv süß. 1. Bortriäthyl wird mit Sauerstoff zu Bortriäthoxyd oxydiert und dieses durch Wasser zerlegt. 2. Man läßt Magnesiumäthyljodid auf Borsäureäther einwirken.

Der Geschmack der Homologen, Methyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylborsäure, wird nicht erwähnt.

Aus der Fülle nicht auf ihren Geschmack geprüfter wichtiger Verbindungen nennen wir die Sulfonsäuren mehrfach alkylierter Kohlenwasserstoffe, z. B. $\alpha(\beta)$ -Isopropyltoluolsulfonsäuren (H. Sprinkmeyer,

B. 34, 1950, 1953), ferner Benzophenon-*o*-sulfonsäure 

(C. Krannich, B. 33, 3486) und ihre Homologen, die aus Toluol, *m*-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol mit *o*-Sulfobenzoesäureanhydrid leicht erhalten werden (C. Krannich, B. 33, 3492), ferner *o*-Nitro-, Amino-, Oxy-, Nitrooxy-benzylsulfonsäure (W. Marckwald und H. H. Frahne, B. 31, 1855 ff.) usw. usw.

VIII. Äther.

(Acetale usw.)

Die Ätherbildung beeinträchtigt im allgemeinen den Süßgeschmack, weil sie seine Träger, die Hydroxylgruppen, beseitigt. Deshalb schmeckt Glykolmonomethyläther im Gegensatz zum Glykol nicht mehr süß; deshalb sind die Aceton- und Chloralverbindungen der Zuckerarten bitter, ferner Guajacolmethyläther und Hydrochinondimethyläther geschmackfrei. Immerhin gibt es verschiedene Äther, Diäthylidioxyaceton, Hexindioxyd, Dibenzylmethylal, die an sich süß schmecken. Wenn der Süßgeschmack nicht auf der Anwesenheit von Hydroxylgruppen, sondern von anderen Komplexen wie $-NO_2$ oder $=N-OH$ beruht, so wird er durch die Ätherifizierung nicht beeinflusst. Deshalb schmecken die Nitranisole, *p*-Nitrophenolmethoxymethyläther, *p*-Anisaldoxim, Piperonaloxim süß.

Unter den einfacheren Äthern, welche noch freie Hydroxylgruppen besitzen, gibt es eine ganze Anzahl süßschmeckender Substanzen (S. 394). Ihnen schließen sich zwei hydroxylhaltige Acetale, Diglycerylmethylal und Glykose-dimethylacetal an.

Halogenisierte Äther und Oxyde der Fettreihe schmecken — wenn überhaupt — süß, siehe S. 135.

Die Verbindungen der mehrwertigen Alkohole (Zuckerarten) mit Aceton und Chloral schmecken ausnahmslos bitter, wie schon erwähnt

wurde. Denn durch die Ätherifizierung werden mindestens zwei, manchmal alle vorhandenen OH-Gruppen festgelegt.

Von Phenoläthern sind zu wenig auf ihren Geschmack geprüft worden, als daß es möglich wäre, eine Beziehung zur Konstitution festzustellen. Unter den bekannten Verbindungen überwiegen aber solche mit süßem Geschmack: Anethol, Chavicolmethyläther, Anäthol. Naturgemäß sind die meisten Vertreter dieser Körperklasse — weil in Wasser unlöslich — ohne Wirkung auf die Geschmacksnerven. Sie alterieren häufig die Tastorgane.

Eine Klasse für sich bilden die Süßstoffe: Orthosiliciumameisensäurepropyläther und Isonitrosoacetonmethyläther.

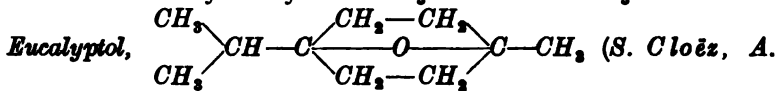
Homologie des Geschmacks beobachtet man beim Anethol und Anäthol. Durch verschiedenen Geschmack unterscheiden sich die Isomeren Anethol und Estragol. Stereoisomerie liegt anscheinend bei den Chloralosen vor, von denen die eine bitteren, die andere gar keinen Geschmack hat.

Man findet ferner Äther auf S. 188, 204 und S. 271ff. beschrieben.

Äther, Äthyläther, $C_2H_5-O-C_2H_5$ (W. Sternberg, Geruch und Geschmack, 1906, 20, 62; Schmidt, I, 327), bitter, *brennend*.

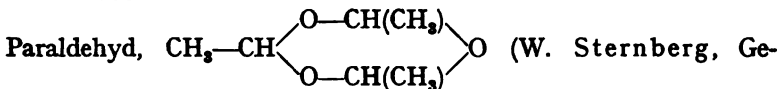
Cyanäthyläther, Äthyläthermilchsäurenitril, $CH_3-CH(CN)-O-C_2H_5$ (A. Colson, Bl. [3] 18, 233), *brennend*.

n,α-Methylnonyläther, $CH_3-O-CH(CH_3)-C_7H_{15}$ (J. Van Gysegem, Bl. B. 1906, 692, 703), *angenehm* bitter. Aus n-Heptylmagnesiumbromid und Chloräthylmethyläther $CH_3-O-CHCl-CH_2$.



schmeckt erfrischend und angenehm beim Einatmen mit Luft. Vielleicht eine Geruchsempfindung!

Diäthyldioxyaceton, $C_2H_5-O-CH_2-CO-CH_2-O-C_2H_5$ (W. H. Gintl, M. 15, 803), süßlich *brennend*. Äthylglykolsaurer Kalk wird trocken destilliert.



Glycerinäther, CH_2-O-CH_2 $\begin{array}{c} | \\ CH-O-CH \\ | \end{array}$ CH_2-O-CH_2 oder $O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O$ $\begin{array}{c} | \\ CH-CH_2-O-CH_2-CH \\ | \end{array}$ CH_2-O-CH_2 $\begin{array}{c} | \\ CH-CH_2-O-CH_2-CH \\ | \end{array}$ CH_2-O-CH_2

(C. Stöhr, J. pr. N.F. 55, 78), *nahezu geschmacklos. Man destilliert Glycerin mit Ammonphosphat oder Phosphorsäure.*

Glykolmonomethyläther, $HO-CH_2-CH_2-O-CH_3$, *nicht süß, siehe S. 188.*

Acroleinalkoholat, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, *brennend bitter*, siehe S. 188.



aromatisch, siehe S. 188.

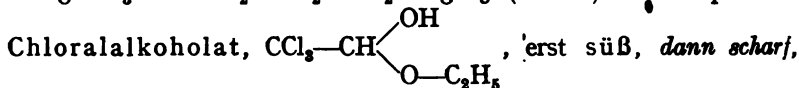


minzeähnlich, siehe S. 188.

1-Ol-methylcyclohexantrion-2,4,5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, *indifferent*, siehe S. 188.

Dimethoxyheptanol-1,7,4,

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
(J. L. Hamonet, C. r. 141, 1244), *sehr bitter*. Man läßt Äthylformiat (1 Mol.) zu der aus Jodmethoxypropan-1,3 erhaltenen Magnesiumverbindung $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{J}$ (2 Mol.) hinzutropfen.



siehe S. 136, 189.

Chloralamylenhydrat, $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5$, *kühlend brennend*, siehe S. 136, 189.

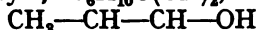
Monoallylin, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5$ (B. Tollens, A. 158, 149), *brennend gewürzhaft*.

Diäthylenglykol, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, *süßlich*, siehe S. 198.

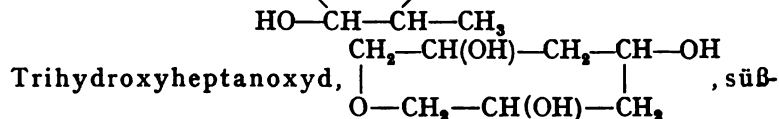
Diglycerin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$, *süß*, siehe S. 213.

Hexylenglykoloxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$, *etwas bitter*, siehe S. 198.

Hexylenglykoloxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$, *bitter-süß*, siehe S. 198.

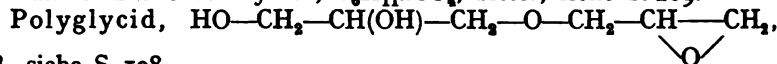


Milchsäurealdehyd, $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$, *bitter*, siehe S. 198.



ich, siehe S. 209.

Mannitanmonobromhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_4$, *bitter*, siehe S. 209.



süß, siehe S. 198.

Anhydride polyhydroxylierter Alkohole siehe S. 198, 209, 213, 230.

In den folgenden Halogenäthern ist das Halogen die Ursache des Geschmacks. Sie wurden deshalb im Kapitel I behandelt und werden an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber nochmals angeführt.

s-Dichlormethyläther, $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$, süß, dann stechend, siehe S. 136.

s-Dibrommethyläther, $\text{BrCH}_2\text{—O—CH}_2\text{Br}$, beißend süßlich, siehe S. 136.

Trichlormethyläther, $\text{ClCH}_2\text{—O—CHCl}_2$, brennend, siehe S. 136.

Hexachlormethyläther, $\text{CCl}_3\text{—O—CCl}_3$, brennend, siehe S. 136.

Methyl-2-jodäthyläther, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$, brennend süß, siehe S. 136.

Tetrachloräthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CHCl—CCl}_2$, bitter süßlich, siehe S. 136.

Pentachloräthyläther, $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CHCl—CCl}_2$, süßlich, siehe S. 136.

Perchlorvinyläther, $\text{CCl}_2=\text{CCl—O—CCl=CCl}_2$, süß, siehe S. 136.

Tetrahydrofuran, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{array} \text{O}$ (A. Bourguignon, Bull. Soc. Chim. Belg. **22**, 87 ff.; C. **1906**, I, 1630), brennend, wenig bitter.

Methylpropyläthylendioxyd, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH—CH—CH}_3$, (L. Henry, A. ch.

[5] **29**, 553), bitter brennend. Aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CHCl—CH(OH)—CH}_3$ mit konz. Kalilauge.

Hexindioxyd, $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ (M. Hanriot,

A. ch. [5] **17**, 96; A. Bigot, A. ch. [6] **22**, 447), süß. Man erwärmt eine Lösung von 400 g Epichlorhydrin in 400 g Eiteläther vorsichtig mit 50 g Natrium.

Diisobutenyldioxyd, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ (S.

Przybytek, B. **20**, 3239), brennend.

Auch die Halogenoxyde der Fettreihe verdanken ihren süßen Geschmack dem Halogen, siehe Kapitel I.

Chloräthylendioxyd, ClCH—CH_2 , erst süß, dann bitter, siehe

S. 135.

Bromäthylendioxyd, BrCH—CH_2 , erst süß, dann bitter, siehe

S. 135.

α -Epichlorhydrin, $\text{ClCH}_2\text{—CH—CH}_2$, süß, dann brennend,

siehe S. 135.

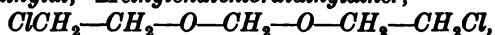
α -Epibromhydrin, $\text{BrCH}_2\text{—CH—CH}_2$, durchdringend, siehe S. 135.

Isomannidchlorid, $\text{ClCH}_2\text{—CH—CH—CH—CH—CH}_2\text{Cl}$, *stark pfefferartig*, siehe S. 135.

Chlormethylal, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$, *brennend*, siehe S. 136.

s-Dichlormethylal, $\text{ClCH}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$, *brennend*, siehe S. 136.

s-Dichloräthylal, *Methylendichlordiäthyläther*,



scharf, siehe S. 136.

s-Methylendichlordipropyläther, $(\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_2\text{CH}_2$, *scharf*, siehe S. 137.

s-Methylendichlordiisopropyläther $\left[\text{ClCH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]_2\text{CH}_2$, *bitter*, *sehr scharf*, siehe S. 137.

Diglycerilmethylal, $(\text{HO—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \end{array} \text{—CH}_2\text{—O})_2\text{CH}_2$, *widerlich süß*, siehe S. 213.

Dibenzylmethylal, $\text{C}_7\text{H}_7\text{—O—CH}_2\text{—O—C}_7\text{H}_7$ (M. Arnhold, A. 240, 200), *widerlich süß*. Man erhitzt Methylenchlorid mit Natriumbenzylat bei Gegenwart von etwas Benzylalkohol im Rohr auf 150°. Dann extrahiert man nach Zusatz von Wasser mit Äther und fraktioniert den Verdampfungsrückstand.

Acetal, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{O—C}_2\text{H}_5)_2$ (Fehling, I, 170), *erfrischend*, mit *haselnußartigem Nachgeschmack*.

Glycerosediäthylacetal, $\text{HO—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (A. Wohl, B. 31, 1796; ders. und C. Neuberg, B. 33, 3095), *brennend*.

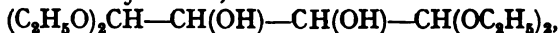
Methylglyceraldehydacetal,



(A. Wohl und F. Frank, B. 35, 1904), *bitter brennend*. Aus Crotonaldehyd gewinnt man mit alkoholischer Salzsäure β -Chlorbutylacetal $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{—CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus diesem durch Destillation mit gepulvertem Kalihydrat Crotonacetal, aus diesem durch Oxydation mit kalter Permanganatlösung Methylglyceraldehydacetal.

Glykosedimethylacetal, $\text{HO—CH}_2\text{—}(\text{CH—OH})_4\text{—CH}(\text{OCH}_3)_2$, *süß*, siehe S. 224.

Weinsäuredialdehydacetal,



brennend, mäßig bitter, siehe S. 199.

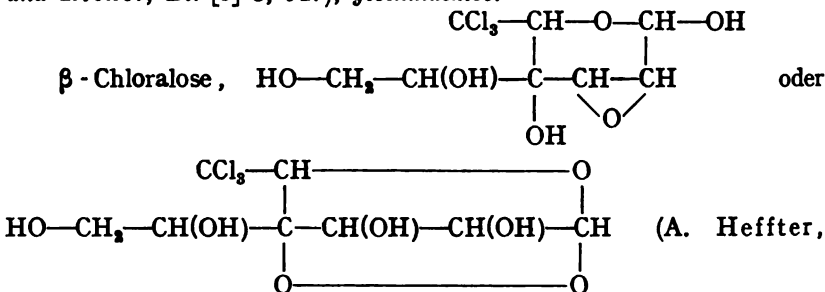
Verbindungen mehrwertiger Alkohole mit Aceton und Chloral.

Die von E. Fischer (B. 28, 1146) angegebene Darstellungsmethode besteht darin, daß man den Alkohol mit Aceton, welches eine geringe Menge HCl-Gas (0,2—1 %) enthält, schüttelt, in einigen Fällen

33° stehen. Dann folgt wieder die Behandlung mit Silbercarbonat usw. Schließlich wird der Rückstand mit Äther extrahiert.

α -Fructose-diaceton, $C_{12}H_{20}O_6$ (E. Fischer, B. **28**, 1164), bitter. Man schüttelt Fructose 36 Stunden mit der 15 fachen Menge Aceton, das 0,2 % Salzsäure enthält.

Para(α)-chloralose, $C_3H_{11}O_6Cl_3$ (A. Heffter, B. **22**, 1050; Hanriot und Richet, Bl. [3] **9**, 947), geschmacklos.



B. **22**, 1050; Hanriot und Richet, Bl. [3] **9**, 947), bitter. Man erhitzt gleiche Mengen wasserfreie Glykose und Chloral 1—2 Stunden im geschlossenen Gefäß im Wasserbade. Dann löst man das Reaktionsprodukt in heißem Alkohol und versetzt mit viel heißem Wasser. Das Filtrat wird durch Abdampfen von Chloral und Alkohol befreit und dann der Rückstand mit Wasser verdünnt. Die Substanzen werden durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Die α -Verbindung ist schwerer löslich.

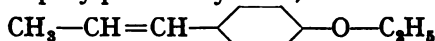
Phenylbromallyläther, $C_6H_5-O-CH_2-CBr=CH_2$ (L. Henry, Bl. [2] **40**, 324), bitter *und stechend*. Aus Phenolkalium und



α -Phenoxy- β -oxy- γ -chlorpropan, $C_6H_5-O-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$ (E. Fischer und A. Krämer, B. **41**, 2730), sehr bitter. Man erhitzt 500 g Epichlorhydrin mit 600 g Phenol 40 Stunden auf 160°, cf. S. 134 und S. 189.

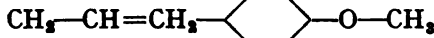
Anethol, $CH_3-CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-O-CH_3$ (W. Sternberg, Geschmack und Geruch, **1906**, 29; Darst. 1. A. Béhal und M. Tiffeneau, C. r. **132** 563; 2. A. Klages, B. **35**, 2263), süßlich; intensiv süß. Hauptbestandteil des Anisöls. 1. Man läßt Anisaldehyd auf Äthylmagnesiumjodid einwirken. 2. Propionylanisol wird mit Natrium und Alkohol zu dem Carbinol reduziert, aus diesem mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat der Essigester hergestellt und letzterer mit Pyridin gekocht.

Anäthol, Propenylphenoläthyläther,

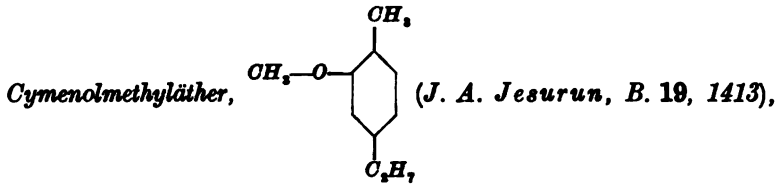


(A. Klages, B. **35**, 2264), *anisartig*, d. h. süß. 1-Propylol(1')-4-äthoxybenzol wird mit Essigsäureanhydrid acetyliert und der Ester mit Pyridin gekocht.

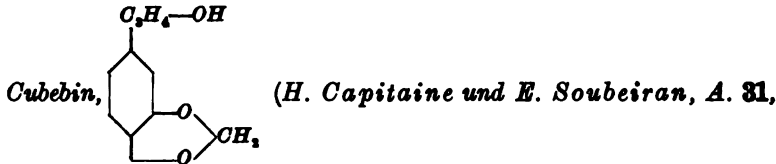
Chavicolmethyläther, Estragol,



(J. F. Eykman, B. **22**, 2743; F. Rabak, C. **1911**, II, 692), deutlich anisartig, wiewohl weniger stark als Anethol; also süßlich. Chavicol wird mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid alkyliert.

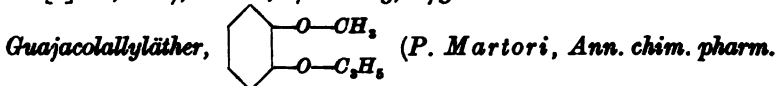
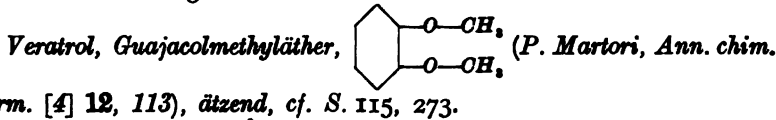


brennend.



191), geschmacklos.

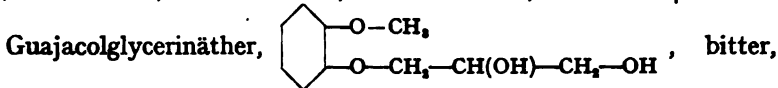
Isocubebinäther, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (E. Mameli, G. **42**, II, 548), fade, in alkoholischer Lösung bitter.



Phenylglycerinäther, Phenoxypropandiol,



kühl, brechreizend, anästhesierend; schwach bitter, siehe S. 204.



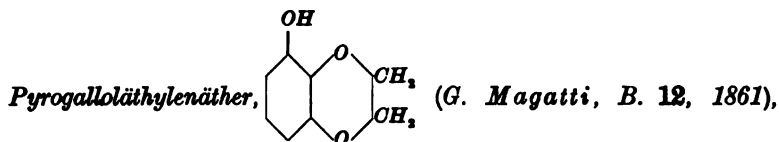
aromatisch, siehe S. 204.

Hydrochinondimethyläther, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ (H. Hlasiwetz und J. Habermann, A. **177**, 341), brennend, cf. S. 204.

Hydrochinonmethyläthyläther, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ (Fr. Fiala, M. **5**, 233), brennend.

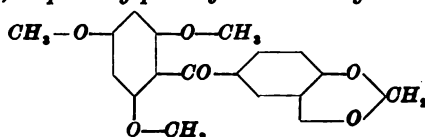
Hydrochinonmethylpropyläther, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ (Fr. Fiala, M. **5**, 234), brennend.

Hydrochinonmethylisobutyläther, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ (Fr. Fiala, M. **5**, 235), brennend.

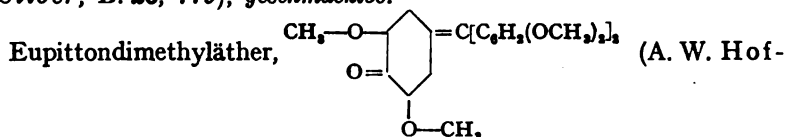


brennend.

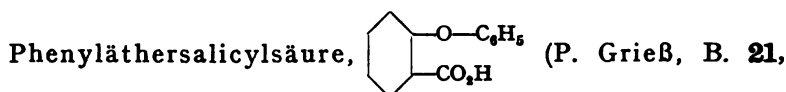
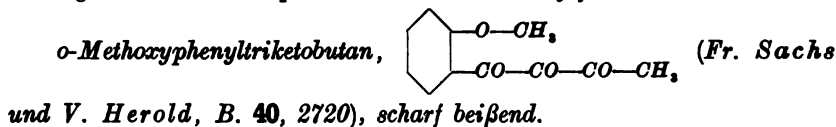
*Oxyleucotin, Piperonylphloroglucintrimethyläther,



(Darst. J. Jobst und O. Hesse, A. 199, 48; G. Ciamician und P. Silber, B. 26, 779), geschmacklos.

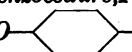


mann, B. 12, 2219; C. Liebermann, B. 34, 1029, 1031), in alkoholischer Lösung bitter. Aus Eupittonnatrium mit Methyljodid bei 100°.



982; Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 150 323, Kl. 12q, 18. Juni 1903), schwach süß und zugleich etwas kratzend. 1. Durch Einwirkung von Phenol auf *o*-Diazobenzoësauresulfat. 2. Man kocht 20 Teile *o*-Chlorbenzoësaure mit 80 Teilen Phenol und 0,1 Teil Kupferbronze.

Es ist durchaus auffallend, daß dieses Salicylsäurederivat noch süß schmeckt, trotzdem die Hydroxylgruppe verankert ist. Doch ist der Geschmack schwächer geworden. Durch Esterifizierung der Säure wird er bitter (siehe S. 444).

Äthylenphenol-*p*-oxybenzoësaure, Phenyläthylenäther-*p*-oxybenzoësaure, $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-O$  (E. Wagner, J. pr. N.F. 27, 227). Kalisalz geschmacklos.

Diphenylsulfonäthyläther, $(C_6H_5-SO_2-CH_2-CH_2)_2O$, bitter, siehe S. 416.

Orthosiliciumameisensäurepropyläther, $SiH(OC_2H_5)_3$, (Fr. Taurke, B. 38, 1661), süßlich. Siliciumchloroform wird mit

trockenem Propylalkohol unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser zusammengebracht. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird das Reaktionsprodukt destilliert.

Isonitrosoacetonmethyläther, $\text{CH}_3\text{—CO—CH=N—O—CH}_3$ (M. Ceresole, B. 16, 833), äußerst süß. Man kocht Isonitrosoaceton (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium (1 Atom) in der 10 fachen Menge Alkohol und überschüssigem Methyljodid — 4—5 Minuten lang — bis zur neutralen Reaktion. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Äther mit Dampf übergetrieben und durch Ausäthern gesammelt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

IX. Ester, Lactone, Estersäuren.

Die Ester und Lactone, d. h. ringförmig geschlossene Ester, müssen in einem besonderen Kapitel behandelt werden. Aus Alkoholen und Phenolen einerseits, Säuren andererseits — die in den vorausgegangenen Kapiteln besprochen worden sind — entstanden, haben sie eine von den genannten Körperklassen völlig abweichende Struktur. Die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen sind verschwunden, und demgemäß ist nicht nur das chemische, sondern auch das physiologische Verhalten der Ester, das beides durch die Anwesenheit der OH-Gruppen bedingt ist, von Grund aus anders als das der Komponenten. Der letzteren Geschmack ist in den Estern nicht mehr wiederzufinden.

Eine theoretisch völlig befriedigende und zugleich praktisch zweckmäßige Einteilung des umfangreichen Materials ist nicht möglich. Doch erhellt schon bei oberflächlicher Betrachtung, daß die Säure für den Geschmack der Ester von weit größerer Bedeutung als der Alkohol ist, und daß sie deshalb das Einteilungsprinzip abgeben muß. Wir betrachten also erst die Ester anorganischer, dann die aliphatischer und aromatischer Säuren, fassen aber die Ester basischer Natur in einem besonderen Abschnitt zusammen, weil diese einige Untergruppen von einheitlichem Geschmackscharakter enthalten. Dann folgen Lactone, die Anhydride von Estersäuren und schließlich letztere selbst. Untergruppen ergeben sich ungezwungen aus der chemischen Natur der Säuren, die sich oftmals mit dem Geschmack in Zusammenhang bringen läßt.

Eine Anzahl Ester und Lactone werden am einfachsten aus Naturprodukten gewonnen und sind der Synthese zum kleinen Teil noch nicht zugänglich: Styracin, Hesperitin, Umbelliferon, Äsculetin, Daphnetin, Naringenin, Fraxetin, Populin, Cumarin, Santonin, Carpain. Die künstlichen Darstellungsverfahren sind besser als in irgend einem anderen Kapitel der organischen Chemie ausgearbeitet worden und versagen in keinem Falle. Für die zu besprechenden Verbindungen genügen folgende Methoden:

1. Man erhitzt die Säure direkt mit dem Alkohol. Das Verfahren liefert gute Ausbeuten, wenn man für die Beseitigung des entstehenden

Wassers sorgt. Man erwärmt die Komponenten im Vakuum und saugt gleichzeitig einen schwachen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Auf diesem Wege werden Glycerinester, Salicylsäurementholester, Phloretinsäurephloroglucid gewonnen.

2. Man behandelt das Gemisch von Alkohol und Säure mit HCl-Gas oder konz. Schwefelsäure. Wendet man die Mineralsäuren in reichlicher Menge an, dann binden sie alles Reaktionswasser und beschleunigen und vervollständigen den Prozeß. Dieser ist von allgemeinsten Bedeutung. Er liefert auch Ester anorganischer Säuren wie solche der Salpetersäure und Borsäure (G. Cohn, P. C. H. **52**, 481).

3. In ungemein zahlreichen Fällen genügt es, dem Gemisch der beiden Bestandteile eine sehr geringe Menge Salz- oder Schwefelsäure zuzusetzen, um die Esterifizierung mit besten Ausbeuten durchzuführen (E. Fischer und A. Speier, B. **28**, 3252). Dann wirkt die anorganische Säure nur als Kontaksubstanz, weil ihre Quantität zu gering ist, um alles Wasser binden zu können. Es ist ausreichend, in dem zu verwendenden Alkohol 3 % HCl oder 10 % H_2SO_4 zu lösen. Acetylierungen werden oft durch einen Tropfen Schwefelsäure außerordentlich beschleunigt.

4. Man läßt das Chlorid der betreffenden Säure auf den Alkohol oder das Phenol einwirken. Ausbeuten sind meist sehr gut. Acetyl- und Benzoylchlorid sind oft benutzte Materialien. Gelindes Erwärmen ist häufig nötig. Beispiele: Resorcin- und Orcindiacetat, Propiomilchsäurenitril, α -Bromisovalerylborneol.

5. Man erhitzt das Anhydrid der betreffenden Säure mit dem Alkohol oder Phenol. Essig- und Benzoësäureanhydrid werden, weil am leichtesten zugänglich, am meisten angewandt. Man kann die Reaktion auf verschiedene Weise unterstützen, durch wasserentziehende Mittel wie konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink, geschmolzenes Natriumacetat oder durch basische Substanzen wie Pottasche, Soda und besonders Pyridin. Letzteres gestattet, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, und ist deshalb bei empfindlichen Alkoholen angebracht.

6. Eine Anzahl Säuren kann man in Form ihrer Chloride, verschiedene Alkohole in Form ihrer neutralen Schwefelsäureester zur Esterifizierung benutzen, wenn man in wässriger Lösung arbeiten will. Man muß Alkalilauge zur Bindung der freiwerdenden Säure hinzusetzen und eventuell kühlen, um die Reaktionswärme zu beseitigen. Benzoylchlorid wurde von Schotten-Baumann (B. **17**, 2545; **19**, 3219) zur Gewinnung von Benzoësäureestern empfohlen. Das Verfahren hat kolossale Verbreitung gefunden. Dimethyl- und Diäthylsulfat finden — nicht allzuoft — Anwendung zur Herstellung von Estern des Methyl- und Äthylalkohols (A. Werner und W. Seybold, B. **37**, 3658).

7. Aromatische Oxysäuren werden mit Phenolen mittels Phosphoroxychlorid kondensiert (M. v. Nencki, J. pr. N.F. **25**, 282). Man muß Säure und Phenol als Alkali(Natrium)salze anwenden, um die

Bildung von Phosphorsäureestern zu vermeiden. Die beste Temperatur ist 135°. Gute Mischung der Bestandteile ist unbedingt erforderlich.

8. Man setzt Salze der Säuren mit Alkylhaloiden um. Am glattesten verläuft die Reaktion, wenn man Silbersalze einerseits, Alkyljodide andererseits verwendet. Nach diesem selten benutzten Verfahren gewinnt man Xanthogensäureester, Chinasäureäther, Äthoxyessigester, Salacetol usw.

9. Darstellung von Sulfinsäureestern siehe S. 415.

Außer diesen bekannten Verfahren gibt es noch einige neuere Prozesse, die noch nicht größere Bedeutung gewonnen haben. P. Sabatier und A. Mailhe (C. r. 152, 358) benutzen 350° heiße Tonerde, um Benzoësäure mit Alkohol zur Veresterung zu zwingen. Molekulare Mengen von Säure und Alkohol kann man bei Gegenwart von wasserfreiem Chlorcalcium mit einer geringen Menge Mineralsäure kondensieren (Administration der Minen von Buchweiler A.-G., D.R.P. 232 818, Kl. 12q, 17. Februar 1909).

Viele der folgenden Ester werden aus bereits fertigen Estern durch Umarbeitung gewonnen. Besonders oft angewandt ist die „Verdrängungsmethode“. Man erhitzt z. B. Phenolcarbonate (Chem. Fabr. Fr. v. Heyden, Radebeul, D.R.P. 99057, Kl. 12, 24. Oktober 1897) oder Salicylate (G. Cohn, D.R.P. 111 656, Kl. 12, 31. März 1899) mit höheren Phenolen (Eugenol, Resorcin usw.). Dann spaltet sich Carbonsäure ab, und es entsteht der Ester des angewandten Phenols. Die Endprodukte sind sehr rein, die Ausbeuten gut. Analog gewinnt man aus Camphersäuremethylester den Santalolester (S. 439) und in ähnlicher Weise aus Triphenylcitrat den Citronensäuretrithioäthylester (S. 440).

Spezielle Herstellungsverfahren dienen zur Gewinnung folgender Ester aus anderen Estern:

Diglykolsäurediäthylester, S. 432.

Propylisopropylcyanessigäther, S. 432.

Cyanacetessigester, S. 432.

β-Ketopentamethylencarbonsäureäther, S. 433.

1,5-Dimethylcyclohexan-1-on-3-carbonsäureäthylester-4, S. 433.

1-Methyl-5-isopropylcyclohexan-1-on-3-carbonsäureäthylester-4, S. 433.

Succinylbernsteinsäurediäthylester, S. 433.

Succinylpropionsäureäthylester, S. 433.

Camphocarbonsäureäthylester, S. 434.

Dihydrocarvonylcyanessigester, S. 434.

Methylendimalonäther, S. 436.

α-Carbopimelinsäuretriäthylester, S. 436.

Desoxalsäureäther, S. 437.

1-Methylcyclopentanon-3-tricarbonsäuretriäthylester-1,5,5, S. 437.

β-Methyl-α, β-dicarboxylglutarsäuretetraäthylester, S. 437.

Furfuralmalonäther, S. 437.

Nitromalonäther, S. 437.
 Nitrotartronsäureäther, S. 437.
 Hydrazinobistartronsäureäther, S. 437.
 Anilinomalonäther, S. 438.
 α -Phenyl-oxy-diazomalonäther, S. 438.
 Äthylcitronensäuretriäthylester, S. 440.
 Iminosuccinaminsäureäthylester, S. 441.
 p-Nitrobenzoylessigäther, S. 443.
 Hydrochinondicarbonsäureäther, S. 450.
 Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester, S. 450.
 Methylaminoessigsäureäthylester-dithiocarbamat, S. 453.
 α - und β -Benzyl- β -aminocrotonsäureäthylester, S. 457.
 s-Diphenylharnstoff-p,p-dicarbonsäuredipropylester, S. 453.
 Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat, S. 481.
 Iminobernsteinsäuremonoäthylester, S. 466.

Hierher gehören ferner einige andere Ester, in denen eine vorhandene Aminogruppe zum Angriff von Reagenzien dient (S. 452).

Das Material dieses Kapitels ist umfangreich genug, um die Aufdeckung einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu gestatten, die die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution illustrieren. Diese Regeln sind nicht immer ohne Ausnahmen und bedürfen wohl in manchen Fällen stärkerer Stützen. Das liegt an mehreren Fehlerquellen, deren Ausschaltung vorderhand noch nicht völlig möglich ist. Zumal die Löslichkeit beeinflußt den Geschmack, und ihr Mangel muß naturgemäß Geschmacklosigkeit vortäuschen (cf. S. 3). Sodann leidet die Statistik des Stoffes an dem Fehler, daß er sich in ungleichmäßiger Menge auf die einzelnen Gebiete verteilt. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Ester der Essigsäure und Benzoësäure einerseits, die des Methyl- und Äthylalkohols andererseits viel zahlreicher dargestellt und dementsprechend gekostet worden sind als die anderer Säuren bzw. Alkohole. Ferner sind aus praktischen Gründen manche Spezialgebiete — Salole, Ester halogenisierter Fettsäuren, Ester mit anästhesierenden Eigenschaften — besonders intensiv bearbeitet worden. Schließlich ist auch der Eigengeschmack vieler Säuren nicht bekannt, so daß ein Vergleich mit dem Geschmack ihrer Ester nicht möglich ist. Es ist aber ebenso wichtig, den Geschmack des Esters mit seiner Säure wie mit dem seines Alkohols (Phenols) zu vergleichen.

Es handelt sich hier nur um die Qualitäten süß und bitter. Die beiden anderen, salzig und sauer, sind von ganz untergeordneter Bedeutung, erstere, weil sie im Estergebiet überhaupt nur einige wenige Male angetroffen wird, letztere, weil sie eine Funktion des Carboxyls oder ähnlicher saurer Gruppen ist, und ihre Beziehung zur Konstitution also nicht in Frage kommt.

Ein Vergleich des Geschmacks des Esters mit dem seines Alkohols ergibt folgende 4 Möglichkeiten.

1. Erweckung des Geschmacks. Der Alkohol schmeckt indifferent, der zugehörige Ester süß oder bitter.

2. Beibehaltung des Geschmacks. Der Alkohol schmeckt gleich dem Ester, entweder gleichfalls süß oder gleichfalls bitter.

3. Vernichtung des Geschmacks. Der Alkohol schmeckt süß oder bitter, der Ester indifferent.

4. Umschlag des Geschmacks. Der Alkohol schmeckt süß oder bitter, der zugehörige Ester bitter oder süß.

Diese Behandlung des Materials ermöglicht auch gleichzeitig ein Urteil über den Einfluß, den die Säure auf den Geschmack ihrer Ester auszuüben vermag.

ra) Ester: süß, Alkohol (Phenol): indifferent.

Äthylnitrit, Äthylnitrat, Aldehydsalpeteräther, n-Butylnitrat, Iso-butylnitrat, Isoamylnitrat.

Äthylschwefelsaures Kalium, methylhexylcarbinolschwefelsaures Kalium, äthylselensaures Kalium.

Äthylbutyrat, Propylbutyrat, n-Octylcaprylat, Angelicasäureäthylester, Äthoxyacetsäureäthylester, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Diglykolsäurediäthylester, r-Weinsäuredimethylester.

Äthylxanthogensäuremethylester, Xanthogensäureäthylester, Iso-butylxanthogensäureäthylester, Trithiokohlensäurediäthylester.

a-Dicarboxäthylharnstoff, Iminosuccinaminsäureäthylester;

Salicylsäurethymolester.

β-Benzyl-β-aminocrotonsäureäthylester, 4-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester, 2-Chlor-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester, 2-Brom-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester, 2-Jod-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester, Aminosulfonal-chlorhydrat.

Äthylweinsäure, Digallussäure.

rb) Ester: bitter, Alkohol (Phenol): indifferent.

Allylnitrit, Äthylnitrat.

Sulfonal, Trional, Tetronal, Aminosulfonal-chlorhydrat.

Isoamylschwefelsaures Kalium, methylhexylcarbinolschwefelsaures Kalium, Diäthylphosphorsäure, Äthylborsäure.

Borsäureäthylester, Borsäurepropylester.

Inulinriacetat, Raffinosehendekaacetat, Isobutylelessigsäureiso-amyloester, β-Dimethylacrylsäureäthylester, Chinasäureäthylester, α-Cyanovaleriansäureäthylester, Propylisopropylcyanessigäther, Cyanacetessigester-kalium, n-Dilävulinsäurediäthylester.

β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester, 1,5-Dimethylcyclohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4, 1-Methyl-5-isopropylcyclohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4, Succinylpropionsäureäthylester, Succinylbernsteinsäurediäthylester, Camphocarbonsäureäthylester, Dihydrocarvonylcyanessigäther, 1-Methylcyclopentan-on-3-tricarbon-säuretriäthylester.

Methylendimalonäther, α-Carbopimelinsäuretriäthylester, Desoxal-säureester, β-Methyl-α,β-dicarboxylglutarsäuretetraäthylester, Furfural-malonsäurediäthylester, Nitromalonsäurediäthylester, Nitrotartron-

säurediäthylester, Hydrazino-bis-tartronsäurediäthylester, Anilino-malonsäurediäthylester, α -Phenyl-oxy-diazomalonsäurediäthylester.

Brenzweinsäurediäthylester, Adipinsäurediäthylester, Camphersäuredimethylester, Camphersäurediäthylester, Itaconsäurediäthylester, Mesaconsäurediäthylester, Aconitsäuretriäthylester, Citronensäuretriäthylester, Äthylcitronensäuretriäthylester.

Chloracetylglutamyldiglycyldiäthylester.

p-Nitrobenzoylessigäther, Brenzschleimsäureäthylester, Chlorbrenzschleimsäureäthylester, Phenylsalicylsäuremethylester, p-Toluylsäureäthylester.

Hydrochinondicarbonsäurediäthylester, Gallussäureäthylester, Gallussäureisoamylester, Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester.

Cocain, Benzoyl-l-ekgoninäthylester, Benzoyl-l-ekgoninpropylester, Benzoyl-l-ekgoninisobutylester, p-Amino-m-oxybenzoësäuremethylester, m-Amino-p-oxybenzoësäuremethylester, β -Imidazyl- α -chlorpropionsäuremethylester-chlorhydrat, β -Imidazyl- α -methoxypropionsäuremethylester.

Isoamylweinsäure, Iminobernsteinsäureäthylester, Citronensäureäthylisoamylester, Äthylcamphersäure, Digallussäure, Xanthogensäure, Amylxanthogensäure.

2a) Ester: süß, Alkohol (Phenol): süß.

2-Chloräthylnitrat, Dichlorpropylnitrat, Glykolmononitrat, Äthylenacetat, Äthylenglykoldinitrat, Propylenglykoldinitrat, Chlordinitrohydrin, Glycerintrinitrat, 2-Jodäthylacetat.

Resorcindiacetat, Orcindiacetat, Orcindibutyrat (?), Orcindibenzoat, Guajacolisovalerianat.

Phloretinsäurephloroglucid, Hesperitin.

2b) Ester: bitter, Alkohol (Phenol): bitter.

n-Hexandioldiacetat, 2-Methylpentan-1,2,3-trioltriacetat, Hexan-1,2,5-trioltriacetat, Salicintetraacetat, β -Phenolglykosidtetraacetat. Cumarin.

Milchsäureanhydrid.

3a) Ester: indifferent, Alkohol (Phenol): süß.

Guajacolphosphit.

Dulcidiacetat, 2-Methylpentan-1,2,3-trioltriacetat, Hexan-1,2,5-trioltriacetat, Diacetyltriiformylaloin, Dulcithexaacetat.

Camphersäureguajacolester, Weinsäurediphenylester.

α -Bromisovalerianylguajacol, Bis- α -bromisovalerianylglycerin, Bis- α -bromisovalerianylhydrochinon, α -Jodisovalerianylguajacol, Bis- α -jodisovalerianylhydrochinon, Methylpropyl- α -brompropionylguajacol, Methylpropyl- α -jodpropionylguajacol, Xylosebenzoate, Dulcithexabenzoat, Benzoylguajacol, Anisoylguajacol, p-Äthoxybenzoylguajacol, o-Methoxyphenoxyessigsäureguajacolester.

Salol, Dijodsalol, p-Oxybenzoylguajacol, o(m,p)-Kresotinsäureguajacolester, Naringenin.

Salicylid.

Trichlor-R-penten-diacetoxycarbonsäure, Tribromacetylsalicylsäure, Äthoxyacetylsalicylsäure, Phenoxyacetylsalicylsäure, Diglykolydisalicylsäure, Succinylsalicylsäure, Methylencitrylsalicylsäure, Methylencitryl-o-kresotinsäure, Methylencitryl-oxy-o-toluylsäure, Salicylsalicylsäure.

3b) Ester: indifferent, Alkohol (Phenol): bitter.

Triacetyl-gallussäureäther, Diacetyltriformylaloin, Chlorsalicintetraacetat, Dibenzoylsalicin, Tetrabenzoylsalicin.

4a) Ester: süß, Alkohol (Phenol): bitter.

2-Bromäthylacetat (?), Populin, Pyrogallolacetat.

4b) Ester: bitter, Alkohol (Phenol): süß.

2-Bromäthylnitrat (?), Chlorbrompropylnitrat (?), Dulcinitpentanitrat, Mannitpentanitrat, Dinitroweinsäuredimethylester. •

Äthylsulfonäthanol, Phenylsulfonäthylalkohol, p-Tolylsulfonäthylalkohol, Phenylsulfonäthylenglykolacetat.

Glycerinschwefelsaures Calcium.

Diformin, Chlorpropylenglykolmonoacetat, Propylphycitdiacetat, Glykosediacetat, Resorcindiacetat, Triacetin, Erythrosetriacetat, Quercittriacetat, Glykosetriacetat, d(l)-Erythrittetraacetat, Styracittetraacetat, Xylosetetraacetat, Arabinosetetraacetat, Milchzuckertetraacetat, Quercitpentaacetat, Glykosepentaacetat, Perseitheptaacetat, Maltose-octaacetat, Melibiose-octaacetat, Saccharose-octaacetat, Melezitosehendaacetat, 2-Chloräthylbutyrat, Monobutyryn, Glykolacetobutyryn, Glykosedibutyryn, Tributyrin, Quercittributyryn, Diisovalerin, Guajacolisovalerianat.

2-Chloräthylbenzoat, Monobenzoylglycerin.

Salicylsäureacetolester, Monosalicylglycerin, Pikoerythrin.

Die Tabelle gibt völligen Aufschluß über die Abhängigkeit des Estergeschmacks von dem seiner Komponenten. Es ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten.

1. Ausschlaggebend für den Geschmack des Esters ist im allgemeinen die Säure; denn indifferent schmeckende Alkohole, wie Methyl- und Äthylalkohol, erhalten durch die Veresterung einen prägnanten Geschmack, während zahlreiche süß schmeckende Alkohole verschiedenster Struktur durch die Einwirkung wenig schmeckender Säuren (Essigsäure, Benzoëssäure) ihren Eigengeschmack einbüßen.

2. Ester haben die Tendenz, bitteren Geschmack anzunehmen. Die Zahl der bitteren Ester, welche aus indifferent, bitter oder süß schmeckenden Alkoholen entstehen, ist überwältigend groß (1b, 2b, 4b), zumal wenn man noch berücksichtigt, daß die indifferent schmeckenden Ester der Rubriken 3a und 3b ihren Eigengeschmack nur infolge ihrer Unlöslichkeit eingebüßt haben und sich bei zweckmäßiger Prüfung zum allergrößten Teil als bitter erweisen dürften. Eine Verstärkung

des Bittergeschmacks eines bitteren Alkohols durch die Esterifizierung kommt zweifellos oft vor, entzieht sich aber leicht der Wahrnehmung, weil gleichzeitig die Löslichkeit beeinträchtigt wird.

Es sind nur 3 süß schmeckende Ester bekannt, die aus bitter schmeckenden Alkoholen (Phenolen) entstehen (4a): 2-Bromäthylacetat, Pyrogallolcarbonat und Populin. Der erste Fall ist nicht über jeden Zweifel erhaben, weil der Geschmack des 2-Bromäthylalkohols nicht sicher feststeht (siehe S. 133). Der Süßgeschmack rührt von dem Halogen her. Pyrogallolcarbonat ist ein Derivat der bitter schmeckenden Substanzen Brenzcatechin und Pyrogallol. Durch die Esterifizierung werden die beiden orthoständigen Hydroxylgruppen, die Träger des Bittergeschmacks, ausgeschaltet, und man hat ein Monophenol, das dem gewöhnlichen — auch süßlich schmeckenden — Phenol nahesteht. Völlig unerklärlich ist aber der süße Geschmack des Populins, das aus dem bitteren Salicin entstanden ist.

Zu den süß schmeckenden Estern, welche aus süß oder indifferent schmeckenden Alkoholen entstehen, gehören einige Gruppen, deren Mitglieder sich von bestimmten Säuren ableiten (1a und 2a):

1. Die Ester der Salpetersäure (S. 411—414) mit wenigen Ausnahmen.

2. Die Ester der Xanthogensäure, denen sich der Trithiokohlensäureäther zugesellt (S. 436).

3. Die Ester der 4-Methylthiazol-5-carbonsäure (S. 460).

Ferner schmecken auffallenderweise die Ester des Resorcins und Orcins süß, (Resorcindiacetat, Orcindiacetat, -dibutyrat und dibenzoat). Die Erscheinung ist sehr beachtenswert, weil man weiß, daß die süßesten Zuckerarten durch Einführung mehrerer Säurereste stark bitter werden. Es soll dahingestellt bleiben, ob die genannten Körper süßen Eigengeschmack haben oder durch Dissoziation den Geschmack ihrer Phenole zeigen.

Schließlich verdanken mehrere Ester ihren Süßgeschmack Halogenen: Dichlormethylformiat, 2-Bromäthylacetat, 2-Jodäthylacetat, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Oxaminsäureperchloräthylester.

Andere Ester schmecken süß, ohne daß sich vorderhand eine Erklärung dafür geben läßt.

Bitter schmecken folgende Gruppen von Estern:

1. Die Ester der Sulfinsäuren (S. 415). Aminosulfonal-chlorhydrat hat süßen Nebengeschmack (S. 415).

2. Die Ester der gesättigten normalen Fettsäuren, sofern sie nicht geschmacklos sind (S. 419). Unter den Acetaten und Butyraten finden sich die schon erwähnten Ausnahmen. Es schmecken süß: Halogenisierte Ester, Resorcin- und Orcinester, ferner Äthylencetonitrat (S. 413). Mannitanhemiacetat (S. 421), 1,2,4-Dichlorphenolacetat (S. 421), Diacetyl-

mesoweinsäurenitril (S. 422), Propiomilchsäurenitril (S. 426), Äthyl- und Propylbutyrat (S. 426).

3. Die Ester cyclischer Ketocarbonsäuren.

4. Die Ester 2- und mehrbasischer Fettsäuren, insbesondere alle Derivate des Malonesters (S. 436). Alleinige Ausnahme ist d-Weinsäuredimethylester (S. 439).

5. Die Ester aromatischer Säuren (S. 441) mit wenigen Ausnahmen: Populin (S. 442), Salicylsäurementholester (S. 445), Phloretin (S. 286), Phloretinsäurephloroglucid (S. 451), Hesperitin (S. 451), Chebulinsäure (S. 379), Digallussäure (S. 379). Bitter schmecken insbesondere die Ester der Ekgoningruppe (S. 458), sofern sie überhaupt Geschmack haben.

6. Die Lactone (S. 462) außer α -Oxy-n-buttersäureanhydrid (S. 462) und Chinid (S. 463).

7. Die Estersäuren (S. 465) außer Äthylweinsäure (S. 466).

8. Die Urethane. (S. 683).

Zahlreiche insbesondere aromatische Ester sind unlöslich und deshalb geschmacklos, so z. B. die Kohlensäureester (außer Pyrogallolcarbonat), die Salole (außer Salithymol), die aromatischen Ester, welche eine verankerte Aminogruppe enthalten (S. 452). Eine brennende Tastempfindung lösen viele Ester der Salpetersäure aus (S. 411) und die Pyridin-carbonsäureester (S. 459). Für einzelne Gruppen ist Betäubung der Gefühlsnerven charakteristisch, so z. B. für die Ekgoningruppe, für die Anästhesingruppe, für die Fourneauschen Ester (S. 454). Adstringierend wirken Tannin und ähnliche Estersäuren (S. 280, 379). Kühlende Empfindung rufen hervor: Äthylformiat, Camphersäuredimethyl- und -diäthylester, β -Chlorisocrotonsäuremethyl- und -äthylester, Brenzschleimsäureäthylester, äthylschwefel- und -selensaures Kali, methylschwefelsaures Baryum.

Salziger Geschmack wird erwähnt bei äthylschwefelsaurem Kalium (S. 418), äthylselensaurem Kalium (S. 418), Diäthylglykokollguajacolchlorhydrat (S. 453), β -Imidazol- α -chlorpropionsäuremethylester-chlorhydrat (S. 460), bei den Bromhydraten von o-Toluylsäure-2-aminoäthylester, Anissäure-2-aminoäthyl-, -propyl- und -isopropylester (S. 453, 474), **also nur bei Verbindungen, welche Salze darstellen.**

Spezielle Analogie des Geschmacks beobachtet man bei folgenden Estern:

2-Chloräthylnitrat und 2-Bromäthylnitrat: süß.

Glykol- und Glycerinmononitrat: süß.

Äthylschwefelsaures und äthylselensaures Kalium: süßlich, salzig, kühlend.

Ester der Xanthogensäure und Trithiokohlensäureester: süß.

2-Chlor-, Brom- und Jod-4-methylthiazol-5-carbonsäureester: süß.

Orcindiacetat und -dibenzoat: süß.

Ester, welche die Gruppe $\begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ enthalten: bitter.

Homologie des Geschmacks:

Äthyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamylnitrat: süß.

Nitroglykolsäureäthylester und Nitromilchsäuremethylester: süß.

Äthylen- und Propylendinitrat: süß.

Sulfonal, Trional, Tetronal: bitter.

Phenyl- und p-Tolylsulfonäthylalkohol: bitter.

Borsäureäthyl- und -propylester: bitter.

2-Brom- und 2-Jodäthylacetat: süß.

Resorcin- und Orcindiacetat: süß.

Äthyl- und Propylbutyrat: süß.

Camphersäuredimethyl- und -diäthylester: kühlend bitter.

Quercitpentaacetat und -butyrat: bitter.

Triacetin und Tributyrin: bitter.

Äthylxanthogensäuremethyl- und -äthylester, Isobutylxanthogensäureäthylester: süß.

Dinitroweinsäuredimethyl-, -äthyl-, -propyl-, -isobutylester: bitter.

Benzoylkonin-methyl-, -äthyl-, -propyl-, -isobutylester: bitter und anästhesierend.

Bei isomeren Estern beobachtet man oftmals Verschiedenheit des Geschmacks in qualitativer und quantitativer Hinsicht.

Isobutylnitrat: süßlich brennend; sec. Butylnitrat: brennend.

α -Dichlorpropylnitrat: süß, s-Dichlorpropylnitrat: süß, stechend.

Nitroglykolsäureäthylester: süß und stechend, Nitromilchsäuremethylester: angenehm süß, dann brennend.

Maltoseoctaacetat: schwach bitter; Melibioseoctaacetat: äußerst bitter; Saccharoseoctaacetat: bitter.

Itaconsäureäther: durchdringend bitter; Mesaconsäureäther: bitter.

Einige Beispiele illustrieren die Verschiedenheit des Geschmacks stereoisomerer Verbindungen:

Diacetyltraubensäurenitril: geschmacklos; Diacetylmesoweinsäurenitril: süß (S. 422).

Xylosetetraacetat: sehr bitter, Arabinosetetraacetat: bitter (S. 424; Substanzen vom selben Autor untersucht, aber natürlich ohne Berücksichtigung der Löslichkeiten!).

α -Glykosepentaacetat: sehr bitter; β -Glykosepentaacetat: bitter (S. 425).

Angelicasäureäthylester: süßlich; Tiglinsäureäthylester: brennend (S. 430).

α -Benzyl- β -aminocrotonsäureester: geschmacklos, β -Benzyl- β -aminocrotonsäureester: intensiv süß, pfefferartig (S. 457).

Auffallend ist die Geschmacksverschiedenheit bei manchen Homologen: So schmeckt Propiomilchsäurenitril süß, Acetomilchsäurenitril gar nicht; Lactid ist geschmacklos, α -Oxy-n-buttersäureanhydrid süß. Dieser Einfluß der Methylgruppe ist öfters beobachtet worden (S. 98).

Der Einfluß des Halogens auf den Geschmack (siehe auch oben S. 408) läßt sich schwer feststellen, weil es nur wenige schmeckende Ester dieser Art gibt: Dichlormethylformiat, 2-Bromäthylacetat, 2-Jodäthylacetat, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Oxaminsäureperchloräthylester, α,β -Dichlorpropionsäureäthylester, α -Bromisovalerylborneol. Danach findet sich Süßgeschmack bei diesen Estern wesentlich öfter, wenn das Halogen in den Alkohol-, als wenn es in den Säurerest eingetreten ist. Doch ist ein endgültiges Urteil noch nicht möglich.

1. Ester anorganischer Säuren.

a) Neutrale Ester.

α) Ester der salpetrigen Säure.

Ester der salpetrigen Säure gewinnt man, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung von Natriunitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Alkohols mischt und in der Kälte verdünnte Schwefelsäure zuffießen läßt (O. N. Witt, B. 19, 915). Oder man setzt Alkohole mit Glycerintrinitrit um (G. Bertoni, G. 15, 351). Letzteres entsteht glatt, wenn man die roten Dämpfe, die durch Einwirkung von Salpetersäure ($d = 1,33$) auf Arsentrioxyd erhalten werden, in Glycerin ($d = 1,25$) einleitet.

Äthylunitrit, C_2H_5-O-NO (Fehling, VI, 117; Darst. O. Wallach und A. Otto, A. 253, 251), süßlich. Man läßt eine Mischung von 100 g Alkohol, 1,5 l Wasser und 200 g konzentrierter Schwefelsäure in eine Mischung von 100 g Alkohol, 250 g Natriumunitrit und 1 l Wasser einfließen. Man läßt Glycerintrinitrit in 95proz. Alkohol eintropfen.

Allylunitrit, $CH_2=CH-CH_2-O-NO$ (G. Bertoni, G. 15, 364), bitter, *unangenehm brennend*. Aus Glycerintrinitrit und kaltem Allylalkohol.

Bichloramylunitrit, $C_5H_9Cl_2-O-NO$ (F. Guthrie, A. 111, 82, 84), sehr bitter. Durch Einwirkung von Chlor auf Amylunitrit.

Isobutylennitrit $(CH_3)_2C(O-NO)-CH_2-O-NO$ (G. Bertoni, Rendiconti R. Ist. Lombardo, 1884; Fehling, VI, 1197), *anfangs erfrischend, dann brennend*. Aus Glycerintrinitrit (2 Mol.) und Isobutylenglykol (3 Mol.).

β) Ester der Salpetersäure.

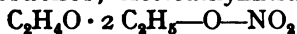
Man behandelt Alkohole mit einem Gemisch von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure. Dieses muß stark gekühlt werden, wenn man niedere Alkohole anwendet. Will man sicher die Bildung von salpetriger Säure und die Oxydation der Alkohole vermeiden, dann setzt man dem Reaktionsgemisch Harnstoff (Millon, A. 47 373) oder Harnstoffnitrat zu (siehe Äthylnitrat).

Ester der Salpetersäure schmecken süß. Sehr häufig beobachtet man eine brennende, stechende Erregung der Tastnerven. Als wichtige

Ausnahmen seien Dulcit- und Mannitpentanitrat erwähnt, ferner die Nitroäpfel- und weinsäureester, welche bitter schmecken. Bei den Doppellestern ist dieser Geschmack nicht verwunderlich.

Äthylnitrat, $C_2H_5-O-NO_2$ (Millon, A. 47, 374; G. Bertoni, G. 20, 373; W. Lossen, A. Spl. 6, 220), süß mit schwach bitterem Nachgeschmack. 400 g Salpetersäure ($d = 1,4$) werden mit 4 g Harnstoffnitrat aufgeköcht und dann mit 300 g Eitelalkohol und 100 g Harnstoffnitrat zur Hälfte abdestilliert. Dann läßt man ein Gemisch von 400 g Salpetersäure und 300 g Alkohol in dem Maße zutropfen, als die Flüssigkeit abdestilliert.

Aldehydsalpeteräther, Acetoäthylnitrat,

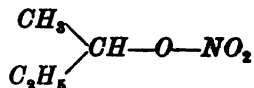


(G. Nadler, A. 116, 173), süß. Man destilliert Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kali.

n-Butylnitrat, $C_4H_9-O-NO_2$ (G. Bertoni, G. 20, 373; Ann. Lab. Ch. R. Accad. Navale, Livorno, 1890, 11), *ätherisch* süß, *dann brennend, viel angenehmer im Geschmack als Isobutylnitrat*: „dotato d'odore e sapore grato, etereo, dolciastro in principio, simile e quella del nitrate d'etile ma che poi devien bruciante“. Man tropft 10 ccm Butylalkohol in 300 ccm eines Gemisches von Schwefelsäure ($d = 1,84$) und Salpetersäure ($d = 1,4$) ein, das durch Kältemischung gekühlt wird.

Isobutylnitrat, $(CH_3)_2CH-CH_2-O-NO_2$ (A. Würtz, A. 98, 120; C. r. 89, 315; A. ch. [3] 42, 158; E. T. Chapman und M. H. Smith, Chem. Soc. J. [2] 7, 153), erst süß, *dann stechend aromatisch*; süßlich *brennend*. Aus Isobutylalkohol und Salpeterschwefelsäure. Aus Isobutyljodid mit wasserfreiem gepulvertem Silbernitrat bei Gegenwart von etwas Harnstoff.

sec. Butylnitrat, Methyläthylcarbinolnitrat,



(G. Bertoni, G. 20, 374), *brennend*.

Isoamylnitrat, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-O-NO_2$ (W. Hofmann, A. 68, 333; Fehling, VI, 1274; E. T. Chapman und M. H. Smith, Zeitschrift für Chemie, 1868, 172; 1869, 431), anfangs süßlich, *dann brennend, hinterläßt zuletzt ein ekelhaftes Gefühl im Munde und Schlunde*. Aus Isoamylalkohol, Salpetersäure und Harnstoff. Man läßt 1 Vol. Amylalkohol in 3 Vol. gebräuchlicher Salpeterschwefelsäure eintropfen.

2-Chloräthylnitrat, Glykolchlornitrat, Äthylenchlornitrat,



(L. Henry, A. ch. [4] 27, 259), süßlich, dem Äthylnitrat ähnlich. Man löst Äthylenchlorhydrin in rauchender Salpetersäure und fügt Schwefelsäure hinzu, oder man arbeitet mit eisgekühlter Salpeterschwefelsäure.

2-Bromäthylnitrat, Glykolbromnitrat, $BrCH_2-CH_2-O-NO_2$

(L. Henry, A. ch. [4] 27, 258), süß, *stechend*. Man gießt Äthylen-

bromhydrin allmählich in eisgekühlte Salpetersäure-Schwefelsäuremischung ein. Das abgeschiedene Öl wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

3-(β -)Bromallylnitrat, $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ (L. Henry, B. 5, 452), süßlich, *stechend*. Aus $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ mit alkoholischem Silbernitrat.

Dichlorpropylnitrat, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ (L. Henry, B. 3, 347, 349), süß. Man trägt Dichlorhydrin in eine abgekühlte Mischung nahezu gleicher Teile rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein.

s-Dichlorisopropylnitrat, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{O}-\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{Cl}$ (L. Henry, A. 155, 167). Zuckerartiger und *stechender Geschmack*.

Chlorbrompropylnitrat, Chlorbromnitrit, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}-\text{O}-\text{NO}_2$ (L. Henry, B. 4, 703), bitter-sauer. Man löst Chlorbromhydrin in Salpeterschwefelsäure.

Glykolmononitrat, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ (Fehling, VI, 1273; L. Henry, A. ch. [4] 27, 247), süß, *stechend*. Äthylenbromhydrin wird mit gepulvertem Silbernitrat bei Gegenwart von Äther umgesetzt. Man läßt das Filtrat verdunsten, schüttelt den Rückstand mit Pottasche, trocknet ihn mit Natriumsulfat und destilliert ihn im Vakuum.

Süß schmecken ferner folgende Derivate des Glykols: Diacetylmessigsäurenitril, d-Weinsäuredimethylester, Äthylweinsäure, Glykoldinitrat, Glykolacetonitrat, Weinsäuredialdehyd, Weinsäuredialdehyddioxim.

Glycerinmononitrat, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ (Hanriot, A. ch. [5] 17, 118; Fehling, VI, 1276), *scharf aromatisch*. Aus *Glycerin und verdünnter Salpetersäure*.

W. Will (B. 41, 1118) beschreibt die beiden isomeren *Glycerinmononitrate ohne Angabe des Geschmacks*.

Äthylenacetonitrat, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ (L. Henry, A. ch. [4] 27, 259), ausgesprochen süß. Man löst Äthylenmonoacetin in Salpeter-Schwefelsäuremischung, erwärmt mäßig und verarbeitet in bekannter Weise.

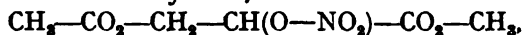
Salpeterglykolsäureäthylester, $\text{NO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ (L. Henry, A. ch. [4] 27, 259; 28, 425), süß und *stechend*. Man tropft Glykolsäureester in Salpetersäure-Schwefelsäuremischung unter Kühlung ein.

Salpetermilchsäuremethylester,

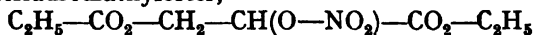


(L. Henry, A. ch. [4] 28, 422; B. 3, 532; G. De Varda, G. 21, II, 359), zuerst *angenehm süß, dann brennend (stechend)*. Milchsäuremethylester wird in eine unter 0° gehaltene Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure eingetropft.

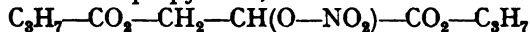
Nitroäpfelsäuredimethylester,



Nitroäpfelsäurediäthylester,



Nitroäpfelsäuredi-n-propylester,



(P. Walden, B. **35**, 4363—4365). Die 3 Ester schmecken anfangs schwach säuerlich, alsdann *beißend* und bitter. Der Ester wird bei 0° mit rauchender Salpetersäure gemischt. Dann setzt man allmählich eine bestimmte Menge 0° kalte konz. Schwefelsäure hinzu. Das abgesehiedene Öl wird mit Wasser und etwas Sodalösung gewaschen.

Nitrotartronsäureäther, $\text{NO}_2\text{—O—CH(CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{)}_2$, *geschmacklos*, siehe S. 437.

Äthylendinitrat, Glykoldinitrat, $\text{NO}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—NO}_2$ (L. Henry, A. ch. [4] **27**, 253), süßlich. Aus Glykol mit Salpetersäure-Schwefelsäuremischung.

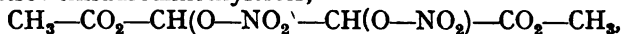
Propylenglykoldinitrat, $\text{CH}_3\text{—CH(O—NO}_2\text{)—CH}_2\text{—O—NO}_2$ (L. Henry, A. ch. [4] **27**, 259; **28**, 425), süß. Man tropft Propylenoxyd langsam unter Rühren in stark gekühlte rauchende Salpetersäure ein.

Chlordinitrohydrin, $\text{NO}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH(O—NO}_2\text{)—CH}_2\text{Cl}$ (L. Henry, B. **3**, 350; A. **155**, 165), süß. Man löst Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Teile rauch. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.

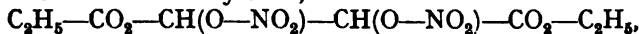
s-Glycerindinitrat, $\text{NO}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—O—NO}_2$,

a-Glycerindinitrat, $\text{NO}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH(O—NO}_2\text{)—CH}_2\text{—OH}$ (W. Will, B. **41**, 1113, 1115), beide brennend. Aus Glycerin unter geeigneten Bedingungen mit Salpetersäure-Schwefelsäure.

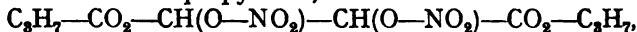
Dinitroweinsäuredimethylester,



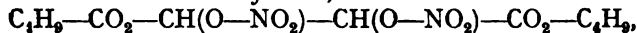
Dinitroweinsäurediäthylester,



Dinitroweinsäuredipropylester,

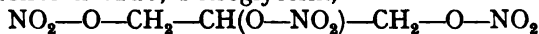


Dinitroweinsäuredi-isobutylester,



(P. Walden, B. **35**, 4366 4367) rufen alle auf der Zunge anfänglich einen esterartigen Geschmack hervor, der bald einem sehr bitteren (*chininartigen*) weicht. Darstellung wie die der Nitroäpfelsäureester.

Glycerintrinitrat, Nitroglycerin,



(A. Sobrero, A. **64**, 398; Fehling, III, 436; Darst. H. Boutmy und L. Faucher, Bl. [2] **27**, 383), *angenehm* süßlich, *später brennend gewürzhaft*; *scharf aromatisch* (S.). Man löst 100 Teile Glycerin in 3 Teilen Schwefelsäure (66° Bé) und trägt die Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Teilen Salpetersäure (48° Bé) und 300 Teilen Schwefelsäure (66° Bé) ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und Sodalösung und trocknet es über Schwefelsäure.

Dulcitantnitrat, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O(O—NO}_2\text{)}_5$ (J. H. Wigner, B. **36**, 799), intensiv bitter. Dulcithexanitrat wird mit Pyridin behandelt.

Mannitpentanitrat, $C_6H_9O(O-NO_2)_5$ (J. H. Wigner, B. **36**, 796), intensiv bitter. Mannithexanitrat wird unter Kühlung mit Pyridin behandelt.

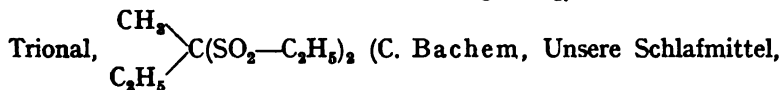
γ) Ester der schwefeligen Säure.

Darstellung: Man stellt aus Aldehyden (Ketonen) und Mercaptanen Kondensationsprodukte her und oxydiert diese mit Kalium- oder Baryumpermanganatlösung. Das Verfahren ist von größter Allgemeinheit.

Die Sulfinsäureester sind ausnahmslos bitter wie so viele Schwefelverbindungen (siehe diese S. 739). Nur Aminosulfonal hat süßen Nebengeschmack.

Äthylsulfonäthanol, $C_2H_5-SO-O-CH_2-CH_2-OH$ (R. Otto, J. pr. N.F. **36**, 443), intensiv bitter. Äthylendiäthylsulfon wird 8 Tage lang mit Kalilauge auf dem Wasserbade digeriert.

Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2-C_2H_5)_2$ (Schmidt, I, 321; Darst. E. Baumann, B. **19**, 2808), *geschmacklos*, für manche Personen schwach bitter. Man kondensiert Aceton mit Mercaptan und oxydiert das Reaktionsprodukt mit 5 proz. Permanganatlösung. Von Zeit zu Zeit gibt man etwas Essigsäure oder Schwefelsäure hinzu; schließlich wird heiß filtriert und eingedampft.



1901, A. Hirschwald, Berlin, S. 50; E. Baumann und A. Kast, H. **14**, 63), deutlich bitter. Das Kondensationsprodukt aus Methyläthylketon und Mercaptan wird mit Permanganatlösung oxydiert.

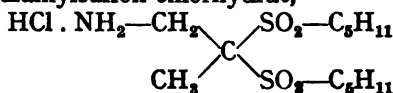
Tetronal, Diäthylsulfondiäthylmethan, $(C_2H_5)_2C(SO_2-C_2H_5)_2$ (C. Bachem, l. c. S. 96; E. Baumann und A. Kast, H. **14**, 64), *campherartig und zugleich* bitter. Darstellung analog der des Sulfonals.

Aminosulfonal-chlorhydrat, Aminoacetondiäthylsulfon-chlorhydrat,
$$\begin{array}{c} HCl \cdot NH_2-CH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} SO_2-C_2H_5 \\ SO_2-C_2H_5 \end{array}$$
 (Th. Posner, B. **32**, 1243),

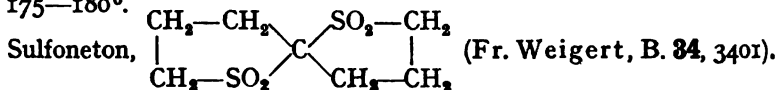
erst säuerlich, dann bitter-süß. Man löst Acetonylphthalimid in der 5 fachen Menge 90 proz. Essigsäure, gibt Äthylmercaptan (2 Mol.) hinzu und sättigt unter Kühlung mit Salzsäuregas. Durch Wasserzusatz fällt man das Phthaliminoacetoniäthylmercaptol aus, löst es in der 10 fachen Menge kaltem Eisessig und fügt Permanganatlösung hinzu, bis dauernd die rote Farbe bestehen bleibt. Dann bringt man das Mangan durch Einleiten von schwefeliger Säure in Lösung, saugt das Phthaliminosulfonal ab und erhitzt es mit der 5 fachen Menge starker Salzsäure, 3 Stunden im Rohr auf 170^0 . Man filtriert, fällt das Aminosulfonal mit Kalilauge aus und reinigt es durch das Chlorhydrat.

Auch Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat hat — abweichend von allen übrigen Mercaptanen — süßen Nachgeschmack (S. 473).

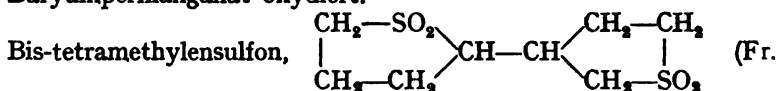
Aminoacetondiamylsulfon-chlorhydrat,



(Th. Posner und J. Fahrenhorst, B. **32**, 2749), zuerst säuerlich, dann intensiv bitter. Acetylphthalimid wird mit Amylmercaptan in 90 proz. Essigsäure mit HCl-Gas kondensiert. Dann folgt die Oxydation zu dem Sulfon mit Permanganat in Eisessig, schließlich die Abspaltung des Phthalsäurerestes durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 175—180°.



„Der Geschmack ist schwach bitter, von einem etwas adstringierenden Nachgeschmack begleitet.“ Sulfeton $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2$ wird in wässriger Suspension mit Baryumpermanganat oxydiert.



Weigert, B. **34**, 3398), *angenehm* bitter. Bis-tetramethylensulfid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ wird in wässriger Suspension bei 70° mit Baryumpermanganat-lösung oxydiert.

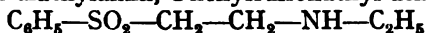
Phenylsulfonäthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (R. Otto, J. pr. N.F. **30**, 185, 201; **36**, 443), bitter. Man kocht Äthylendiphenyldisulfon mit Kalilauge oder behandelt Phenylsulfonäthylchlorid mit Alkohol.

p-Tolylsulfonäthylalkohol, $\text{CH}_3\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (R. Otto, J. pr. N.F. **30**, 355), bitter. Man behandelt Äthylenditolyl-disulfon mit Kalilauge.

Phenylsulfonäthylenglykolacetat, Essigsäure-phenylsulfonäthyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_2\text{H}_4\text{—O—CO—CH}_3$ (R. Otto und H. Damköhler, J. pr. N.F. **30**, 190), bitter. Aus Phenylsulfonäthylalkohol mit Acetylchlorid.

Diphenylsulfonäthyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (R. Otto und H. Damköhler, J. pr. N.F. **30**, 202), bitter, weniger intensiv als der entsprechende Alkohol. Aus Benzolsulfonsäureäthoxyläther mit wasserentziehenden Mitteln.

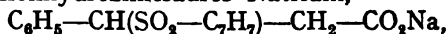
Phenylsulfon-diäthylamin, Phenylsulfonäthyl-äthylamin,



(R. Otto, J. pr. N.F. **30**, 337), *kratzend* bitter. Darstellung aus Äthylendiphenyldisulfon mit Äthylamin.

Di-p-tolylsulfonäthylamin $(\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2)_2\text{NH}$ (R. Otto, J. pr. N.F. **30**, 359), bitter *und kräuterartig*. Aus Äthylen-di-p-tolylsulfon mit Ammoniak.

β-p-Tolylsulfonhydrozimtsaures Natrium,



sehr bitter, siehe S. 310.

δ) Ester der phosphorigen Säure.

Trigujacolphosphit, $P \left(C_6H_5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \right)_3$ (G. Arends, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten*, 1905, Julius Springer, Berlin, S. 425; Darst. P. Ballard, Montpellier, D.R.P. 95 578, Kl. 12, 9. Oktober 1896), stechend.

ε) Ester der Borsäure.

Borsäureäthylester, Triäthylborat, $B(O-C_2H_5)_3$ (Ebelmen und Bouquet, A. ch. [3] 17. 55; Darst. G. Cohn, P. C. H. 52, 481), etwas bitter. Darstellung durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Borsäure und Eitelalkohol.

Da der Ester von Feuchtigkeit sofort zersetzt wird, so dürfte der Geschmack ihm nicht eigentümlich sein.

Borsäurepropylester, Tripropylborat, $B(O-C_3H_7)_3$ (A. Cahours, C. r. 76, 1383; Darst. G. Cohn, P. C. H. 52, 481), brennend, dann schwach bitter. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von wasserfreier Borsäure und Propylalkohol

Borsäurementholester, *Estoral*, $B(O-C_{10}H_{19})_3$ (Chininfabrik Zimmer & Co., Frankfurt a. M., Pharm. Ztg. 51, 313), geschmacklos.

Diäthylborsäureäthylat, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle BO-O-C_2H_5$ (E. Frankland, P. Ch. S. 25, 165; J. 1876, 468), brennend.

Diborsäureäthylpentaäthylat, $C_2H_5BO(OC_2H_5)_4 + B(OC_2H_5)_3$ (E. Frankland, P. Ch. S. 25, 165; J. 1876, 468), süßlich. Aus Zinkäthyl und Borsäureäther.

b) Estersäuren.

Von anorganischen Estersäuren sind nur die der Schwefelsäure genauer und in größerer Zahl untersucht worden. Die Darstellung aus dem Alkohol und konz. Schwefelsäure ist bekannt. Die Reaktion ist im allgemeinen unvollständig, kann aber durch Zusatz von Schwefelsäureanhydrid quantitativ gestaltet werden (E. Merck, Darmstadt, D.R.P. 77 278, Kl. 12, 31. Dezember 1893).

Die sauren Ester der Schwefelsäure neigen zu bitterem Geschmack. Nur dem äthylschwefelsauren Kali fehlt dieser. Caprylschwefelsaure Salze zeigen beide Geschmacksqualitäten. Das Material reicht nicht aus, um in bestimmten Regeln die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution zu beweisen. Wahrscheinlich wird eine genauere Untersuchung das oft gefundene Gesetz bestätigen, daß bei den niederen Gliedern der Süßgeschmack vorherrscht, daß sich bei steigendem Molekulargewicht diesem bitterer Geschmack beigesellt, und daß schließlich letzterer bei den höheren Familienangehörigen zur Alleinherrschaft gelangt.

Der Einfluß des Schwermetalls zeigt sich beim isoamylschwefelsauren Blei, das süßen Beigeschmack hat — wie so

viele Bleisalze (siehe S. 298 und S. 384), während die übrigen Salze dieser Säure nur bitter schmecken.

Bemerkenswert ist die völlige Geschmacksanalogie des äthylschwefel- und selensauren Kalis (süßlich-salzig kühlend).

Methylschwefelsaures Baryum, $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (J. Dumas und E. Peligot, A. 15, 41), kühlend.

Äthylschwefelsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—SO}_2\text{—OK}$ (Kolbe, I, 124; Fehling, I, 178), süßlich-salzig kühlend. Man mischt gleiche Teile konz. Schwefelsäure und Eitelalkohol und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Man kann auch zur Vervollständigung der Reaktion Schwefelsäureanhydrid hinzufügen. Dann neutralisiert man mit Calciumcarbonat und setzt das Filtrat mit Kaliumcarbonat um.

Baryumsalz, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fehling, I, 177), brennend.

Isoamylschwefelsäure, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—O—SO}_2\text{—OH}$ (A. Kekulé, A. 75, 277), scharf sauer. Darstellung nach dem allgemeinen Verfahren.

Ammonsalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{NH}_4$ (A. Kekulé, A. 75, 283), unangenehm bitter.

Kaliumsalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 283), bitter.

Natriumsalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{Na} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 285), bitter.

Baryumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 286), bitter.

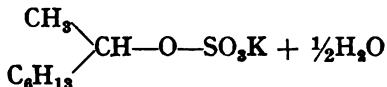
Calciumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 287), unangenehm bitter.

Aluminiumsalz (A. Kekulé, A. 75, 289), unangenehm bitter.

Bleisalz, $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 290), eigentümlich bitter-süß. Die rohe Amylschwefelsäure wird mit Bleicarbonat neutralisiert. Filtrat vorsichtig eindampfen und zuletzt über Schwefelsäure verdunsten lassen.

Quecksilberoxydsalz, $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (A. Kekulé, A. 75, 293), äußerst scharf sauer.

Methylhexylcarbinolschwefelsaures Kalium,

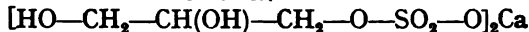


(Fehling, II, 414; J. Bouis, A. ch. [3] 44, 126), sehr bitter, dann süß.

Baryumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—SO}_4)_2\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (J. Bouis, A. ch. [3] 44, 127; Moschnin, J. 1853, 506), bitter, darauf süß.

Calciumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—SO}_4)_2\text{Ca}$ (Moschnin, J. 1853, 506), bitter.

Glycerinschwefelsaures Calcium



(J. Pelouze, A. 19, 212), sehr entschieden bitter. 1 Teil Glycerin wird in 2 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst.

Äthylselensaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—SeO}_2\text{—OK}$ (Chr. Fabian, A. Spl. 1, 244), süß-salzig, etwas kühlend. Gleiche Teile Alkohol

und Selenhydroxyd werden längere Zeit auf 100° erhitzt. Dann gibt man das gleiche Volumen Wasser hinzu, sättigt mit reinem Bleioxyd und dampft im Vakuum zur Hälfte ein. Das Blei wird erst mit Selen-säure, dann mit Schwefelwasserstoff gefällt usw.

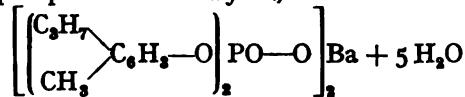
Disoamylphosphorige Säure, $(C_5H_{11}-O)_2P-OH$ (A. Wurtz, A. 58, 75), *sehr scharf und unangenehm*.

Isoamylphosphorsaures Kalium, $C_5H_{11}-O-PO(OK)_2$ (Fr. Guthrie, A. 99, 57), *besitzt den bekannten eigentümlichen Geschmack der Amylverbindungen*.

Thymolphosphorsaures Baryum, $\begin{array}{l} C_6H_7 \\ \diagdown \\ C_6H_8-O-PO=O_2Ba \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ (G.

Discalzo, G. 15, 279), *geschmacklos*.

Dithymolphosphorsaures Baryum,



(G. Discalzo, G. 15, 279), *sehr bitter*.

Diäthylthiophosphorsäure, $(C_2H_5-O)_2PS-OH$ (L. Carius, A. 112, 197), *sehr stark sauer und zugleich bitter*. Man läßt Phosphor-pentasulfid auf Alkohol einwirken.

Äthylborsäureanhydrid, $OB-O-C_2H_5$ (Ebelmen und Bouquet, A. ch. [3] 17, 58), *bitter*. Undestillierbarer Rückstand bei der Darstellung des Borsäureäthers.

Äthylborsäuremonoäthylester, $C_2H_5B \begin{array}{l} OH \\ \diagdown \\ O-C_2H_5 \end{array}$ (E. Frankland,

J. 1876, 468), *beißend*.

2. Ester aliphatischer Säuren.

a) Ester gesättigter Fettsäuren.

Äthylformiat, *Ameisensäureäthylester*, $HCO_2-C_2H_5$ (Fehling, I, 367), *gewürzhaft kühlend*.

Dichloräthylformiat, *Ameisensäuredichloräthylester*, $HCO_2-C_2H_5Cl_2$, *aromatisch brennend*, siehe S. 138.

Diformin, $C_2H_5(OH)(O-CHO)_2$ (P. van Romburgh, C. r. 98, 847), *erst bitter, dann sauer*. Hinterbleibt beim Erhitzen von Oxal-säure mit Glycerin auf 140° im Rückstand, wird ausgeäthert und durch Vakuumdestillation gereinigt.

Diacetyltri-formylaloin, $C_{21}H_{15}O_9(CO-CH_3)_2(CHO)_3$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 326, Kl. 12q, 27. Januar 1910), *fast geschmacklos*.

Dichlormethylacetat, $CH_3-CO-O-CHCl_2$, *süß, lauchartig, später sehr brennend*, siehe S. 138.

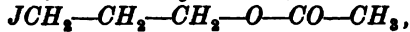
2-Bromäthylacetat, $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$, süßlich *beißend*, siehe S. 137.

2-Jodäthylacetat, $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$, süßlich *und brennend*, siehe S. 137.

Dichloräthylacetat, $\text{CH}_3\text{—CO—O—C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ (F. Malaguti, A. ch. [2] 70, 367; T. Schillerup, A. 111, 129), pfefferminzartig, reizend.

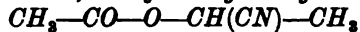
Dibromäthylacetat, $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CHBr}_2$, angenehmer Fruchtgeschmack, siehe S. 138.

3-Jodpropylacetat, Jodtrimethylenacetat,



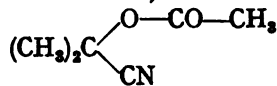
stechend, siehe S. 138.

Acetylmilchsäurenitril, Essigsäurecyanäthylester,



(L. Henry, Bl. B. [3] 18, 702), *scharf*.

Acetyl- α -oxyisobuttersäurenitril,

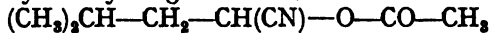


(L. Henry, Bl. B. [3] 36, 25), *bitter*.

Acetyl- α -oxyisovaleriansäurenitril, Cyanisopropylcarbinolacetat,

$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH(CN)—O—CO—CH}_3$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36, 28), *unangenehm bitter*. Aus dem Cyanhydrin mit Acetylchlorid.

Acetyl- α -oxyisobutyllessigsäurenitril,

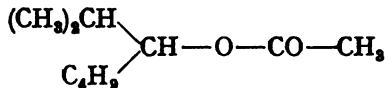


(L. Henry, Bl. B. [3] 36, 29), *bitter stechend*.

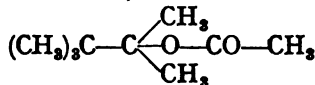
Acetyl- α -oxycaprylsäurenitril, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH(CN)—O—CO—CH}_3$

(L. Henry, Bl. B. [3] 36, 30), *stechend bitter*.

Isopropyl-n-butylcarbinolacetat,

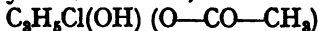


(J. Muset, Bl. B. 1906, 777), *bitter*. Durch Acetylierung des Alkohols. Pentamethyläthanolacetat,

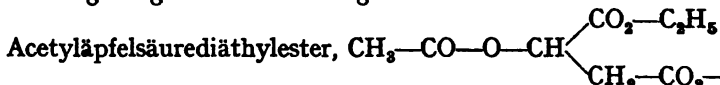


(L. Henry, Bl. B. 1907, 285), *bitter scharf*. Der Alkohol wird aus Pinakolin mit Methylmagnesiumbromid gewonnen und mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

Chlorpropylenglykolmonoacetat, Chloroacetyl-glycerin,



(L. Henry, Bl. B. [2] 37, 369), *bitter und stechend*. Aus Allylacetat durch Anlagerung von unterchloriger Säure.



(J. Wislicenus, A. 129, 181, 183), *bitter*. Aus Äpfelsäureester mit Acetylchlorid.

Acetylweinsäurediäthylester, $\text{HO}-\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

(W. H. Perkin, A. Spl. 5, 284), ziemlich bitter. Aus Weinsäureester mit Acetylchlorid (1 Mol.).

Nitro-3-propanol-1-acetat, $\text{NO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$
 (L. Henry, Bl. B. [3] 33, 412), *stechend*.

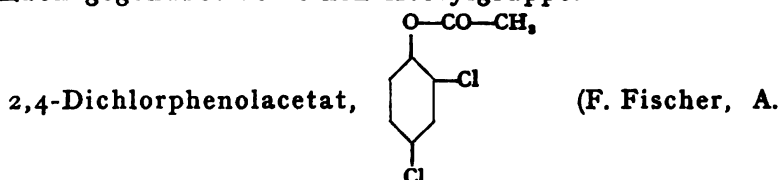
2-Nitroisohexanol-1-acetat,



(Th. Moussset, Bl. B. 1901, 636), *brennend*

Mannitanhemiacetat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)\text{O}_4$ (M. P. Schützenberger, A. 160, 92), schwach süß und bitter. Man erhitzt Mannid im offenen Gefäß mit Essigsäureanhydrid.

Die zahlreichen HO-Gruppen erhalten den Süßgeschmack gegenüber der einen Acetylgruppe!



Spl. 7, 184), süßlich, *dann scharf*.

Es ist nicht bekannt, ob das Dichlorphenol selbst süß schmeckt, oder ob der Geschmack erst durch die Esterifizierung hervorgerufen wird.

Diacetylmethylenglykol, Methylendiacetat,

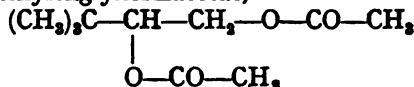


(M. Descudé, A. ch. [7] 29, 514), *brennend und aromatisch*.

Propylphycitdiacetat, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$ (L. Carius, A. 134, 86), bitter.

Die Konstitution des Propylphycits (S. 212) ist unbekannt.

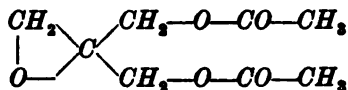
Pseudobutyläthylenglykoldiacetat,



(F. Claessens, Bl. [4] 5, 117), bitter. Aus dem Glykol mit Acetylchlorid.

n-Hexandioldiacetat, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$
 (J. Hamonet, C. r. 136, 245), bitter *und brennend*. Aus Dijodhexan und Silberacetat.

Isobutylglycerinanhidriddiacetat,



(O. Piloty und O. Ruff, B. 30, 2066), *brennend*.

Dulciddiacetat, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$ (G. Boucharlat, A. ch. [4] 27, 149), *geschmacklos*.

Isomanniddiacetat,

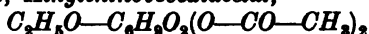
$$\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\text{CH—CH}}\text{—}\overset{\text{O}}{\text{CH—CH}}\text{—CH}_2\text{—O—CO—CH}_3$$
 (Ad. Fauconnier, Bl. [2] 41, 122), bitter. Aus Mannid mit Essigsäureanhydrid.

Mannitandiacetat, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{O—CO—CH}_3)_2\text{O}_2$ (M. Berthelot, A. ch. [3] 47, 315; M. P. Schützenberger, A. 160, 94), sehr bitter. Aus Mannit mit Eisessig bei 200—220° oder mit Essigsäureanhydrid.

Dulcitandiacetat, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{O—CO—CH}_3)_2\text{O}_3$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 159), sehr bitter. Nebenprodukt bei der Herstellung von Dulcidiacetat aus Dulcif mit Essigsäureanhydrid und Eisessig.

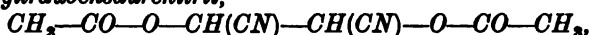
Glykosediacetat, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{O—CO—CH}_3)_2\text{O}_4$ (M. P. Schützenberger, A. 160, 87), bitter. Man erhitzt Glykose mit Essigsäureanhydrid.

Chinovidiacetat, Äthylchinovosediacetat,



(C. Liebermann, B. 17, 873), geschmacklos.

Diacetyltraubensäurenitril,



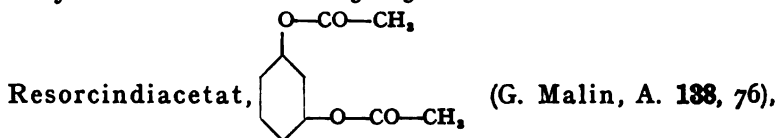
geschmacklos, siehe S. 725.

Diacetylmesoeweinsäurenitril,

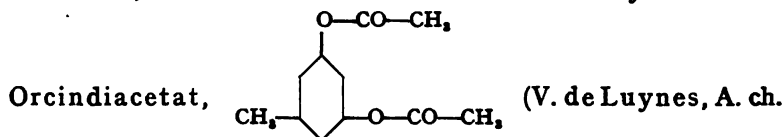


süß, siehe S. 725.

Sobreroldiacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{O—CO—CH}_3)_2$ (A. Ginzberg, B. 29, 1195), schwach brennend und sehr bitter. Man erhitzt trans-Sobrerol mit Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 105—15°.



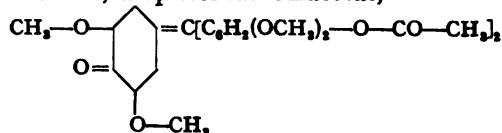
brennend bitter, dann süßlich. Aus Resorcin und Acetylchlorid.



[4] 6, 195), fade und süßlich. Aus Orcin mit Acetylchlorid.

Tannindiacetat, Tannigen, C₁₄H₈O₉(O—CO—CH₃)₂ (?) (Riedels Mentor 1904, 178; Darst. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 78 879, Kl. 12, 11. Januar 1894), geschmacklos.

Eupittondiacetat, Eupittonsäurediacetat,



(A. W. Hofmann, B. 12, 2217), in alkoholischer Lösung sehr bitter. Aus Eupittonnatrium mit Essigsäureanhydrid.

Anthrapurpurindiacetat, *Purgatin*, $C_{14}H_8O_5(OH)(O-CO-CH_3)_2$ (Knoll & Co., *Ludwigshafen a. Rh.*, D.R.P. 117 730, Kl. 12q, 21. Juni 1900), *geschmacklos*.

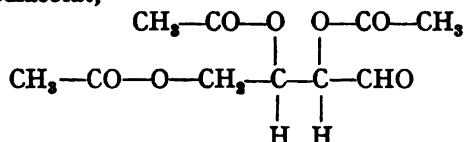
Diacetyltriformylaloin siehe S. 419.

Triacetin, Glycerintriacetat,



(M. Berthelot, A. ch. [3] 41, 282; Darst. E. Seelig, B. 24, 3467), schwach bitter *und stechend*. Man kocht 200 Teile Diacetin 16 Stunden mit 150 g Essigsäureanhydrid und 60 g wasserfreiem Natriumacetat.

1-Erythrosediacetat,

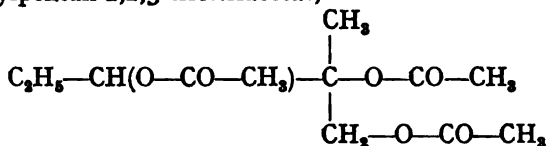


(A. Wohl, B. 32, 3666). „Zeigt schwach den charakteristisch bitteren Geschmack der acetylierten Zucker“. Tetraacetyl-arabonsäurenitril wird in Methylalkohol mit Silberoxyd und etwas Ammoniak behandelt.

Pentaldoltriacetat, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C \begin{cases} CH_2-O-CO-CH_3 \\ CH(O-CO-CH_3)_2 \end{cases} \end{array}$ (L. Wessely,

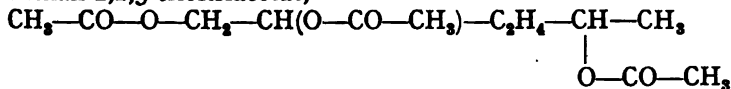
M. 21, 227), bitter *kratzend*. Aus Aldol mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure.

2-Methylpentan-1,2,3-trioltriacetat,



(Ad. Lieben und S. Zeisel, M. 4, 42), *aromatisch* bitter.

Hexan-1,2,5-trioltriacetat,

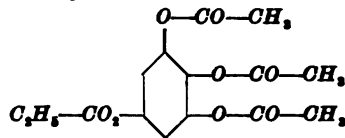
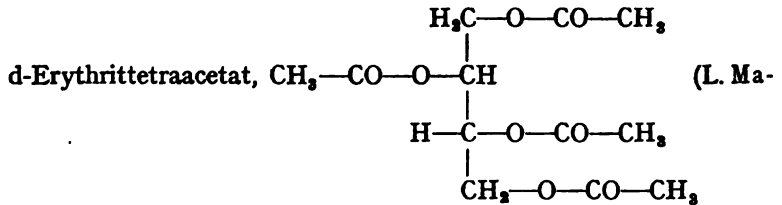


(W. Markownikoff, B. 13, 1842), *fettig* bitter.

Quercittriacetat, $C_6H_9(O-CO-CH_3)_3O_3$ (L. Prunier, A. ch. [5] 15, 53; Fr. W. Homann, A. 190, 282), bitter. 1 Teil Quercit wird mit 9–10 Teilen Eisessig und 1–2% Essigsäureanhydrid auf 130–140° erhitzt.

Glykosetriacetat, $C_6H_9(O-CO-CH_3)_3O_3$ (M. P. Schützenberger, A. 160, 86), sehr bitter. Man erhitzt Glykose mit Essigsäureanhydrid. Trennung vom Diacetat durch Benzol, in dem das letztere nicht löslich ist.

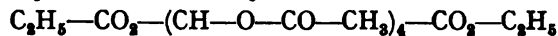
Inulintriacetat, $C_{12}H_{17}(O-CO-CH_3)_3O_7$ (M. P. Schützenberger, A. 160, 82), bitter. 1 Teil Inulin wird $\frac{1}{4}$ Stunde mit 1 Teil Essigsäureanhydrid und 2 Teilen Eisessig erhitzt.

Triacetylgallussäureäthylester,(H. Schiff, A. 163, 216), *geschmacklos*.

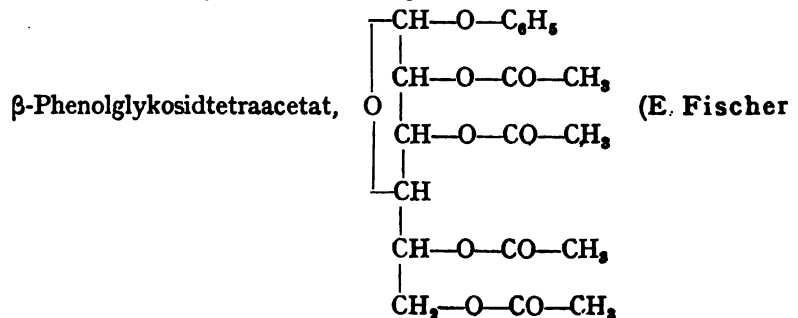
quenne und G. Bertrand, C. r. 132, 1420), bitter.

Styracittetraacetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (Y. Asahina, B. 45, 2367), sehr bitter.Xylosetetraacetat, $\text{C}_5\text{H}_8(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_4\text{O}$ (W. E. Stone, Am. 15, 654), sehr bitter. Man erhitzt 3 g Xylose mit 21 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf 140° .Arabinosetetraacetat, $\text{C}_5\text{H}_8(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_4\text{O}$ (W. E. Stone, Am. 15, 655), bitter.Dulcitantetraacetat, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_4\text{O}$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 160), *unerträglich und anhaftend bitter*. β -Acetochloglykose, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_4\text{ClO}$ (A. Colley, A. ch. [4] 21, 363; Darst. E. Fischer und E. Fr. Armstrong, B. 34, 2890), bitter. Eine Mischung von 3 g Glykosepentaacetat und 10 g Acetylchlorid wird bei niedrigster Temperatur mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dann erhitzt man 25–30 Minuten auf 45° .Milchzuckertetraacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_4\text{O}_7$ (M. P. Schützenberger, A. 160, 91), bitter.

Tetraacetylzuckersäurediäthylester,



(A. Baltzer, A. 149, 237), bitter. Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäurediäthylesters mit Acetylchlorid in der Kälte.



und E. Fr. Armstrong, B. **34**, 2897), bitter. 5 g β -Acetochlorglykose werden in 150 ccm Eiteläther gelöst und mit 3 g Natriumphenolat, die 1 g-weise nach je 3 Stunden zugegeben werden, geschüttelt. Nach 20 Stunden versetzt man mit 2 ccm Eisessig, verdunstet das Filtrat im Vakuum und rührt den restierenden Sirup mit Wasser an.

Salicintetraacetat, $C_{15}H_{14}(O-CO-CH_3)_4O_2$ (H. Schiff, A. **154**, 9), sehr schwach bitter, siehe S. 252.

Chlorsalicintetraacetat, $C_{15}H_{13}Cl(O-CO-CH_3)_4O_2$ (H. Schiff, A. **154**, 13), geschmacklos, siehe S. 253.

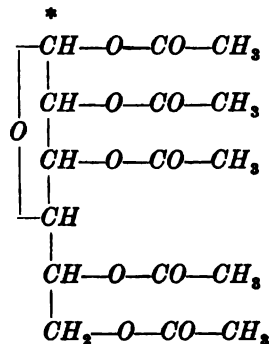
Dulcitolpentaacetomono-chlorhydrin, $C_6H_6Cl(O-CO-CH_3)_5$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] **27**, 154), geschmacklos.

Quercitpentaacetat, $C_6H_7(O-CO-CH_3)_5$ (L. Prunier, A. ch. [5] **15**, 44; Fr. W. Homann, A. **190**, 282), sehr bitter. Quercit wird mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100—120° erhitzt.

α -Glykosepentaacetat, $C_6H_7(O-CO-CH_3)_5O$ (E. O. v. Lippmann, Die Zuckerarten, 2. Aufl., **1895**, S. 920; C. Tanret, Bl. [3] **13**, 268; C. r. **120**, 194, 630; W. Koenigs und E. Knorr, B. **34**, 974), sehr bitter. 20 Teile Glykose werden mit 10 Teilen wasserfreiem Natriumacetat und 50 Teilen Essigsäureanhydrid 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft ab und knetet den Rückstand mit Wasser.

β -Glykosepentaacetat, $C_6H_7(O-CO-CH_3)_5O$ (E. Erwig und W. Koenigs, B. **22**, 1466; C. Tanret, Bl. [3] **13**, 268; C. r. **120**, 194, 630; Zd. H. Skraup und R. Kremann, M. **22**, 377), schwach bitter. 5 g wasserfreie Glykose werden mit 20—22 ccm Essigsäureanhydrid und einigen erbsengroßen Stücken Chlorzink 10 Minuten gekocht. Nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion gibt man noch 0,5 g Chlorzink hinzu und kocht wieder 20 Minuten.

Die beiden Pentaacetylglykosen sind nach E. Fischer (B. **26**, 2404) wahrscheinlich stereoisomer infolge der Asymmetrie des in untenstehender Formel mit einem * bezeichneten Kohlenstoffatoms.



Dulcitolhexaacetat, $C_6H_8(O-CO-CH_3)_6$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] **27**, 151), geschmacklos.

Perseitheptaacetat, $C_7H_9(O-CO-CH_3)_7$ (Maquenne, A. ch. [6] 19, 11), bitter. „Ses solutions alcooliques possèdent la saveur amère que l'on connaît à la plupart des éthers polyacétiques.“

Methylactosidheptaacetat, $C_{12}H_{14}O_4(O-CO-CH_3)_7-CH_3$ (R. Dittmar, B. 35, 1952; M. 23, 865), sehr bitter. Acetobromlactose wird in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat gekocht.

Maltoseoctaacetat, $C_{12}H_{14}(O-CO-CH_3)_8O_3$ (A. Herzfeld, A. 220, 200; R. Kremann, M. 23, 483; Chr. Ulrich, Ch. Z. 19, 1524), schwach bitter. Man kocht 10 g Maltose mit 5 g Natriumacetat und 150 ccm Essigsäureanhydrid 15 Min. lang, dampft einige Male mit Alkohol ab und laugt den Rückstand mit Wasser aus.

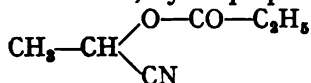
Melibioseoctaacetat, $O_{12}H_{14}(O-CO-CH_3)_8O_3$ (C. Scheibler und H. Mittelmeier, B. 23, 1438), äußerst bitter. Aus Melibiose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Saccharoseoctaacetat, $C_{12}H_{14}(O-CO-CH_3)_8O_3$ (A. Herzfeld, B. 13, 267; W. Koenigs und E. Knorr, B. 34, 4347), bitter. Man kocht 1 Teil Zucker mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid und 2 Teilen trockenem Natriumacetat.

Melezitosehendekaacetat, $C_{18}H_{21}(O-CO-CH_3)_{11}O_5$ (Alékhine, A. ch. [6] 18, 532), sehr bitter. Melezitose erschöpfend acetylieren.

Raffinosehendekaacetat, $C_{18}H_{21}(O-CO-CH_3)_{11}O_5$ (C. Scheibler, und H. Mittelmeier, B. 23, 1442, 1443), sehr bitter.

Propiomilchsäurenitril, Cyanalpropionat,



(A. Colson, Bl. [3] 13, 236), süß. Aus Milchsäurenitril und Propionylchlorid.

Die entsprechende Acetylverbindung (S. 420) schmeckt scharf.

Äthylbutyrat, $C_2H_7-CO-O-C_2H_5$ (J. Ud. Lerch, A. 49, 220), süßlich, hinterher etwas bitterlich. Darstellung nach bekanntem Verfahren.

Propylbutyrat, $C_3H_7-CO-O-C_3H_7$ (Kolbe, I, 855), süß *butterartig*. Darstellung nach bekanntem Verfahren.

Daß zahlreiche Butylverbindungen süß schmecken, wurde schon S. 301 dargetan.

2-Chloräthylbutyrat, $C_3H_7-CO-O-CH_2-CH_2Cl$ (M. Simpson, A. 113, 118), *scharf und* etwas bitter. Man behandelt ein Gemisch äquivalenter Mengen Glykol und Buttersäure mit Salzsäuregas bei 100°.

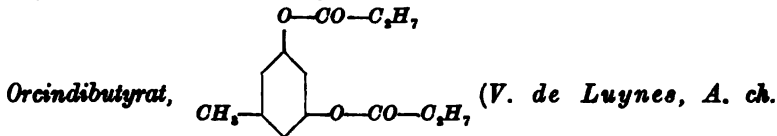
Monobutyryn, Glycerinmonobutyryn, $(HO)_2C_3H_5-O-CO-C_2H_7$ (Kolbe, I, 856; M. Berthelot, A. 88, 310), bitter, *ohne unangenehmen Nachgeschmack*. Aus Buttersäure mit überschüssigem Glycerin bei 200°.

Äthylenglykolacetobutyryn,



(M. Simpson, A. 118, 117; A. V. Lourenço, A. ch. [3] 67, 272), bitter *und scharf*. Äthylenglykolmonoacetat wird mit Butyrylchlorid auf 100° erhitzt. Glykolchloracetin wird mit Silberacetat auf 100–200° erhitzt.

Glykosedibutyrat, $C_6H_5(O-CO-C_2H_5)_2O_2$ (M. Berthelot, A. ch. [3] 60, 96), sehr bitter. Aus Glykose mit Buttersäure bei 100°.



„Sa saveur peu prononcée est moins agréable que celle de l'orcine diacétique.“

Wahrscheinlich ist die Substanz noch schwach süßlich.

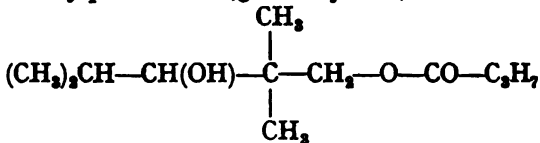
Tributyryn,

$C_2H_7-CO-O-CH_2-CH(O-CO-C_2H_5)-CH_2-O-CO-C_2H_7$
(Kolbe, I, 855; L. T. C. Scheij, R. 18, 189), *scharf*, dann bitter. Man erhitzt Glycerin mit überschüssiger Buttersäure im Vakuum unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes.

Quercittributyrat, $C_6H_5(O-CO-C_2H_5)_3O_3$ (M. Berthelot, A. ch. [3] 46, 76; L. Prunier, A. ch. [5] 15, 50), sehr bitter. Aus Quercit mit 10–15 Teilen Buttersäure bei 150–160°.

Quercitpentabutyrat, $C_6H_7(O-CO-C_2H_5)_5$ (M. Berthelot, A. ch. [3] 46, 76; L. Prunier, A. ch. [5] 15, 51), sehr bitter. Aus Quercittributyrat mit 20 Teilen Buttersäure bei 180°.

2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-isobutyrat-1,



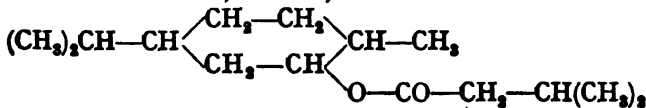
(W. Fosseck, M. 2, 622; M. Brauchbar und L. Kohn, M. 19, 31, 46), bitter *kratzend*. Ein Gemisch des Glykols mit Isobuttersäure wird abwechselnd gekocht und mit Natriumsulfat entwässert.

Methylisovalerianat, $CH_3-O-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ (J. Pierre und E. Puchot, A. 163, 291), erteilt dem Wasser einen etwas pfefferähnlichen, an Bananen erinnernden Geschmack.

Octylvalerianat, $C_8H_{17}-O-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ (Th. Zincke, A. 152, 3), sehr schwach.

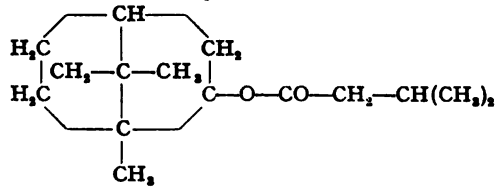
Diisovalerin, $HO-C_6H_5[O-CO-CH_2-CH(CH_3)_2]_2$ (M. Berthelot, A. 88, 310), *aromatisch und bitter*. Gleiche Volumen Isovaleriansäure und Glycerin werden auf 175° erhitzt.

Mentholisovalerianat, Validol,



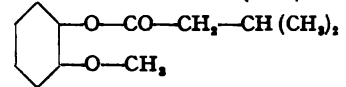
(Vertun, Berl. klin. Wochenschr. **36**, 727), *erfrischend*; ganz schwach bitter, *nicht unangenehm*.

Borneolisovalerianat, Borneyval,



(P. Siedler, Pharm. Ztg. **48**, 772; Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 205 263, Kl. 12 0, 23. Februar 1907), *mild und ölig, nicht unangenehm nach Baldrian; kratzend bitter* (Sch.).

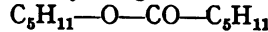
Guajacolisovalerianat, Geosot,



(conf. M. Schumann, Ch. Ztg. **21**, 224; Rieck, Dtsch. Med. Ztg. **1896**, Nr. 103), *süßlich bitter*. Darstellung nach bekanntem Schema.

Möglicherweise wird der Geschmack durch Dissociation, die den des Guajacols erzeugt, hervorgerufen.

Isoamylcapronat, Isobutylelessigsäureisoamylester,



(J. S. Brazier und G. Goßleth, A. **75**, 254), *bitter*.

n-Octylcaprylat, Caprylsäure-*n*-octylester, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O—CO—C}_7\text{H}_{15}$
(Th. Zincke, A. **152**, 6), *geschmacklos*.

Melissensäureäthylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (L. v. Pieverling, A. **183**, 355), *geschmacklos*.

Melissensäureisoamylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{—CO—O—C}_5\text{H}_{11}$ (L. v. Pieverling, A. **183**, 356), *geschmacklos*.

Melissin, Trimelissin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O—CO—C}_{25}\text{H}_{50})_3$ (L. v. Pieverling, A. **183**, 345), *geschmacklos*.

b) Ester halogenisierter Fettsäuren.

Chlorkohlensäureisopropylester, $\text{ClCO—O—CH}(\text{CH}_3)_2$ M. Spica und G. De Varda, G. **17**, 165), *widerlich („sapore ributtente“)*.

Chloressigsäureäthylester, $\text{ClCH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (E. Willm., A. **102**, 110), *brennend*.

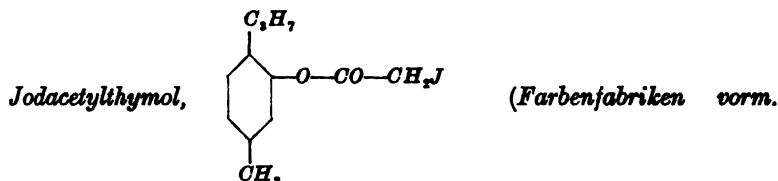
Chloressigsäure-2-chloräthylester, $\text{ClCH}_2\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$
(L. Henry, C. r. **97**, 1309), *brennend*.

Chloressigsäureoctylester, $\text{ClCH}_2\text{—CO—O—C}_8\text{H}_{17}$ (G. Gehring, C. r. **104**, 1000), *brennend*.

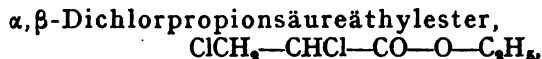
Dichloressigsäureoctylester, $\text{Cl}_2\text{CH—CO—O—C}_8\text{H}_{17}$ (G. Gehring, C. r. **104**, 1000), *weniger ausgeprägt brennend*.

Perchloressigsäureäther, $\text{CCl}_3\text{—CO—O—C}_2\text{Cl}_5$ (F. Leblanc, A. ch. [3] **10**, 202), *brennend*.

Bromessigsäure-2-chloräthylester, $\text{BrCH}_2\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$
(L. Henry, C. r. **97**, 1309), *brennend*.

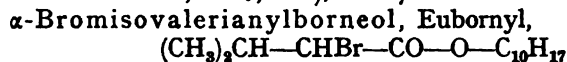


Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.



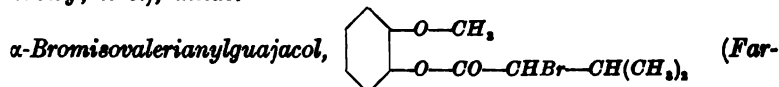
süßlich, siehe S. 138.

α -Bromisobuttersäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (C. Hell und A. Wittekind, B. 7, 320), scharf brennend.



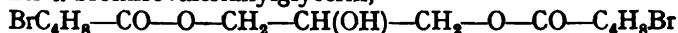
(F. Lüdy, P. C. H. 49, 625; Chem. Fabr. auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, D.R.P. 205 263, Kl. 12 o, 23. Februar 1907 und D.R.P. 205 264, Kl. 12 o, 21. Januar 1908; E. Merck, Jahresbericht 1909, 208), milde; süßlich. Aus Borneol und α -Bromisovalerylchlorid.

α -Bromisovalerianylisborneol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHBr—CO—O—C}_{10}\text{H}_{17}$ (Schering, l. c.), milde.



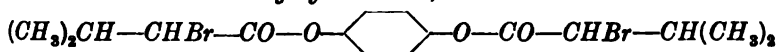
benfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.

Bis- α -bromisovalerianylglycerin,

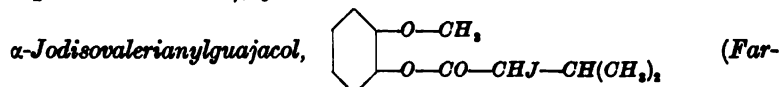


(E. Abderhalden und M. Guggenheim, H. 65, 56), bitter. Man behandelt ein Gemisch von Glycerin und α -Bromisovaleriansäure mit konz. Schwefelsäure.

Bis- α -bromisovalerianylhydrochinon,

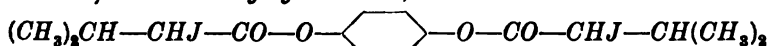


(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.

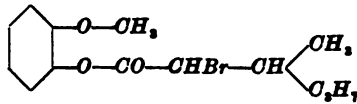


benfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.

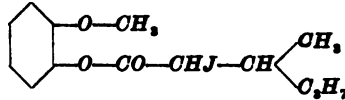
Bis- α -jodisovalerianylhydrochinon,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.

Methylpropyl- α -brompropionylguaiajacol,

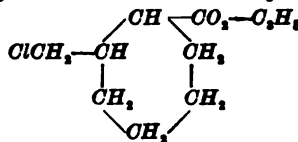
(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910), geschmacklos.

Methylpropyl- α -jodpropionylguaiajacol,

(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 233 327, Kl. 12q, 30. März 1910) geschmacklos.

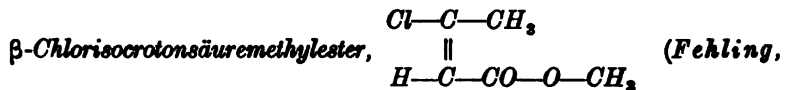
Jodbehensäuremethylester, $C_{11}H_{13}J-CO_2-CH_3$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 188 434, Kl. 12o, 4. März 1906), fast geschmacklos.

Jodbehensäureäthylester, $C_{11}H_{13}J-CO_2-C_2H_5$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 188 434, Kl. 12o, 4. März 1906), fast geschmacklos.

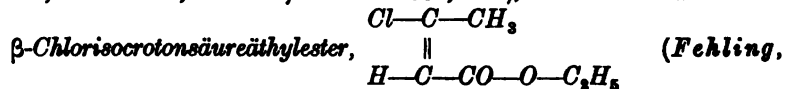
1-Chloromethyl-2-cyclohexancarbonsäureäthylester,

(A. Einhorn, A. 300, 177), brennend.

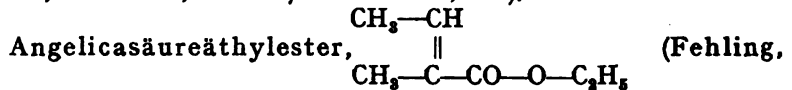
c) Ester ungesättigter Fettsäuren.



II, 817; Fröhlich, Ztschr. f. Chem. 1869, 274), stark kühlend.



II, 817; Fröhlich, Ztschr. f. Chem. 1869, 274), kühlend.



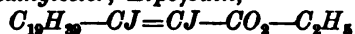
I, 565; Reinsch, Jahrbuch pr. Pharm. 13, 68; Darst. F. Beilstein und E. Wiegand, B. 17, 2261), süßlich. Aus der Säure oder ihrem Natriumsalz mit Alkohol und Schwefelsäure.

Tiglinensäureäthylester, $CH_2-CH=C(CH_3)-CO-O-C_2H_5$ (E. Frankland und B. F. Duppa, A. 136, 9; J. 1835, 385), brennend.

β -Dimethylacrylsäureäthylester, $(CH_3)_2C=CH-CO-O-C_2H_5$ (M. Weinig, A. 280, 254), intensiv bitter.

α -Äthylcrotonsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$
(E. Frankland und B. F. Duppa, A. 136, 3), brennend.

Dijoderucasäureäthylester, Lipojodin,



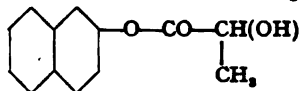
(cf. H. Mentzel, P. C. H. 52, 493; C. 1911, I, 1875; Ges. f. chem. Ind., Basel, Therap. Monatsh. 1911, 209), geschmacklos.

d) Ester aliphatischer Oxy Säuren (siehe auch S. 439, 440).

Glykolsäurementhyl ester, $\text{HO—CH}_2\text{—CO—O—C}_{17}\text{H}_{35}$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 136 411, Kl. 12, 12. Dezember 1901), geschmacklos.

Milchsäuresantalolester, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CO—O—C}_{15}\text{H}_{31}$ (Fr. S. Mason, Am. Journ. Pharm. 83, 335; C. 1911, II, 692), etwas bitter.

Milchsäure- β -naphtholester, Lactol, Lactonaphthol,



Riedels Mentor, 1904, 105), geschmacklos.

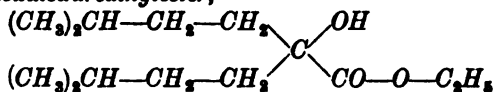
Isoamylhydroxalsäureäthylester, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—CH}(\text{OH})\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$
(E. Frankland und B. F. Duppa, A. 142, 5), brennend.

Glycerinsäureäthylester, $\text{HO—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (L. Henry, B. 4, 706), bitter. Man erhitzt Glycerinsäure mit Alkohol.

Chinasäureäthylester, $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (O. Hesse, A. 110, 340), außerordentlich bitter. Aus chinasurem Silber und Äthyljodid.

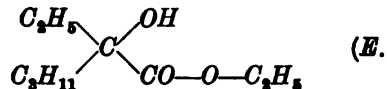
Diäthoxalsäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (E. Frankland, A. 126, 111), stechend pfefferartig, scharf.

Diisoamylloxalsäureäthylester,



(E. Frankland und B. F. Duppa, A. 142, 9), brennend.

Äthylisoamylloxalsäureäthylester,



Frankland und B. F. Duppa, A. 142, 8), brennend.

Äthoxacetsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$
(W. Heintz, A. 129, 40), süßlich. Trocknes äthoxacetsaures Natrium wird mit Äthyljodid (1 Mol.) und etwas Alkohol 14 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Man schüttelt mit Wasser und Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid und destilliert.

Diäthyläther-glyoxylsäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{—O})_2\text{CH—CO—O—C}_2\text{H}_5$
(A. Schreiber, Jen. Ztschr. f. Med. und Naturw. 5, 37; J. 1870, 642), brennend.

Cyclische Ketocarbonsäureester.

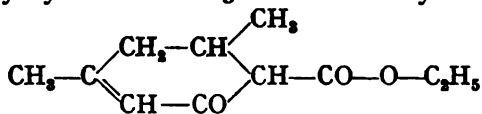
Cyclische Ketocarbonsäureester schmecken ausnahmslos bitter.

Da Ketone selbst bitter schmecken (cf. S. 754), so hat also die Einführung des Carboxäthyls keinen wesentlichen Einfluß auf ihren Geschmack.

β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester, Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester-1,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 (W. Dieckmann, B. 27, 103; W. Wislicenus und A. Schwanhäußer, A. 297, 112; 317, 51), bitter. Man läßt auf Adipinsäureester (1 Mol.) Natrium (2 Mol.) unter Zusatz von etwas Alkohol einwirken.

1,5-Dimethyl-cyclohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4,



(E. Knoevenagel und A. Klages, A. 281, 110; 297, 144), intensiv bitter. Äthylidenacetessigester wird mit Wasser auf 140° erhitzt.

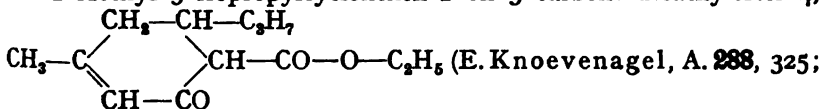
Es ist nicht mit Sicherheit zu erkennen, ob der Ester rein oder im

Gemisch mit seiner Enolform

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad \backslash \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{C}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$$

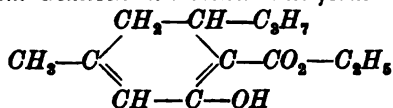
wurde. Eine Geschmacksvergleihung der Isomeren wäre erwünscht.

1-Methyl-5-isopropylcyclohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4,



297, 144), bitter. 3-Methyl-5-isopropyl-4,6-dicarboxäthylcyclohexenon (A. 288, 325) wird wiederholt destilliert.

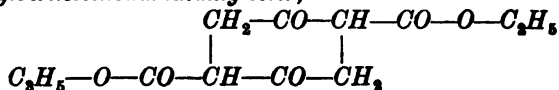
Der Ester lag im Gemisch mit seiner Enolform



vor.

Succinylpropionsäureäthylester, C₂H₅-O-CO-CH₂-CO-CH₂-CO-CH₃ (F. Herrmann, A. 211, 320), intensiv bitter. Man erwärmt Succinylbernsteinsäuremonoäthylester auf 100°.

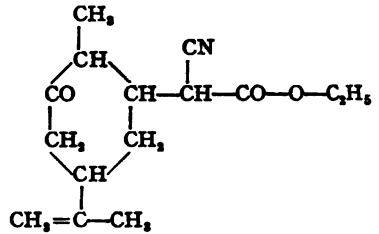
Succinylbernsteinsäurediäthylester,



(F. Herrmann, A. 211, 313), geschmacklos.

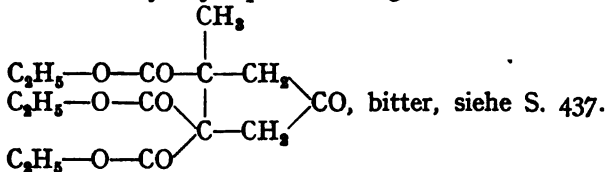
Camphocarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{18}O-CO-O-C_2H_5$ (L. Dokkum, Pharm. Weekblad, 40, 6—7; C. 1903, I, 923), bitter. Aus Campher und Chlorameisensäureäther mit alkoholischem Natron.

Dihydrocarvonylcyanessigester,

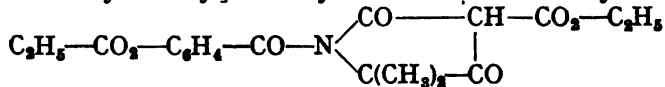


(E. Knoevenagel und S. Mottek, B. 37, 4465), außerordentlich bitter, *widerlich*. 30 g Carvon werden mit 22,6 g Cyanessigester gemischt. Man fügt 80 Tropfen Piperidin hinzu, erhitzt nach 1 Woche 6—8 Stunden auf 120—130° und destilliert im Vakuum.

1-Methyl-cyclopentan-on-3-tricarbonsäuretriäthylester - 1, 5, 5,



[Carboxäthyl-benzoyl]-dimethyl-tetramcarbonsäureäthylester,



(S. Gabriel, B. 46, 1327), bitter.

1) Ester mehrbasischer Fettsäuren.

Kohlensäureester sind geschmacklos mit alleiniger Ausnahme des Pyrogallolcarbonats (S. 272).

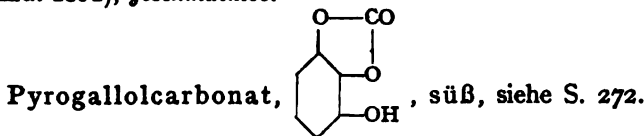
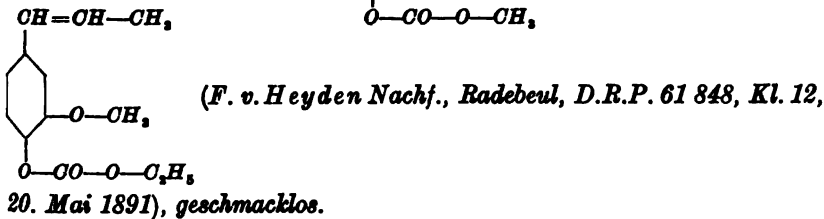
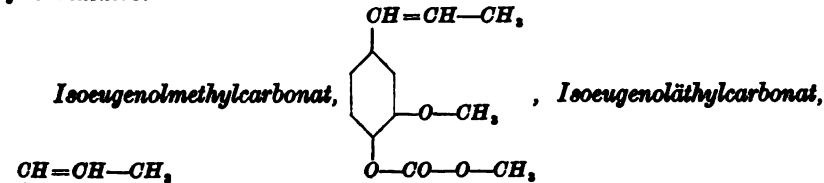
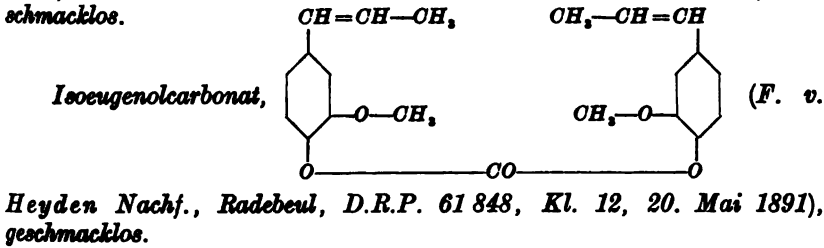
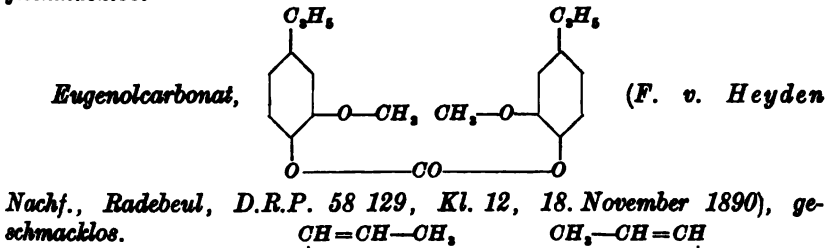
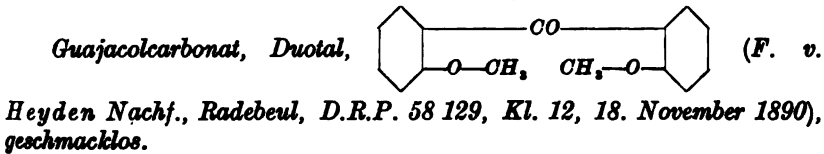
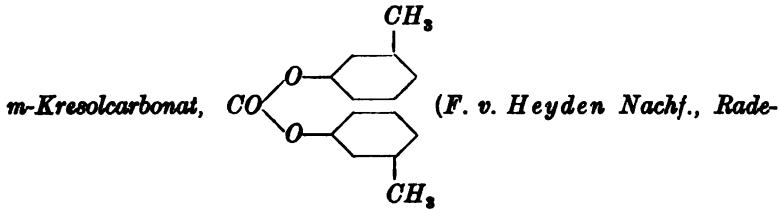
Die zweifach oder vollständig geschwefelten Kohlensäureester (Xanthogengruppe) schmecken süß und gehören also zu den wenigen Schwefelverbindungen dieses Geschmacks. Es sei daran erinnert, daß auch Rhodanäthyl $\text{CN-S-C}_2\text{H}_5$ den gleichen süßlichen, anisähnlichen Geschmack zeigt (cf. S. 751).

Die sonstigen Ester zwei- oder mehrbasischer Säuren, insbesondere der Derivate des Malonesters, schmecken bitter mit Ausnahme des d-Weinsäuredimethylesters, der seinen Geschmack den beiden Hydroxylgruppen verdankt.

Mentholcarbonat, $\text{CO(O-C}_{10}\text{H}_{19}\text{)}_2$ (F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 58 129, Kl. 12, 18. November 1890), geschmacklos.

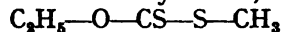
Borneolcarbonat, $\text{CO(O-C}_{10}\text{H}_{17}\text{)}_2$ (F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 58 129, Kl. 12, 18. November 1890), geschmacklos.

o-, m- und p-Chlorphenolcarbonat, $\text{CO-(O-C}_6\text{H}_4\text{Cl)}_2$; Chem. Fabr. F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 81 375, Kl. 12, 25. März 1894), geschmacklos.



Xanthogenestergruppe.

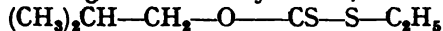
Äthylxanthogensäuremethylester,



(Chancel, J. 1850, 470), süß. Man behandelt xanthogensaures Kali mit Methyljodid oder destilliert es mit methylschwefelsaurem Kali.

Xanthogensäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CS—S—C}_2\text{H}_5$ (H. Debus, A. 75, 125; F. Salomon, J. pr. N.F. 6, 445; 8, 116) süßlich; *aromatisch*. Xanthogensaures Kali wird 8 Tage lang mit flüssigem Äthylchlorid oder mit Äthylbromid behandelt.

Isobutylxanthogensäureäthylester,



(E. Mylius, B. 5, 975), *anisartig*, d. h. süßlich. Aus isobutylxanthogensaurem Kali mit Äthyljodid.

Trithiokohlensäurediäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—CS—S—C}_2\text{H}_5$

(Schweizer, J. pr. 32, 254; 52, 319; A. Husemann, A. 123, 67; C. Löwig und M. Scholz, J. pr. 79, 441), *angenehm*, stark süß; *anisähnlich*. 1. Man läßt Äthylchlorid oder -jodid auf die alkoholische Lösung von Kaliumtrithiocarbonat einwirken. Nach einigen Tagen treibt man den Ester mit Wasserdampf über. Aus Natriumtrithiocarbonat mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung (H.). 2. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Äthyljodid.

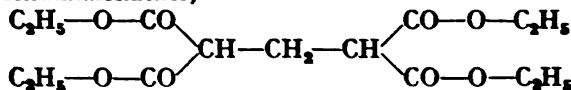
Oxalsäureäther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CO—CO—O—C}_2\text{H}_5$ (Fehling, IV, 950; W. Sternberg, Arch. für Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl., 1905, 223), *schwach zusammenziehend* (F.); bitter (St.).

Oxalsäureperchloräthylester, $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{—O—CO—CO—O—C}_2\text{Cl}_5$, *geschmacklos*, siehe S. 138.

Malonestergruppe.

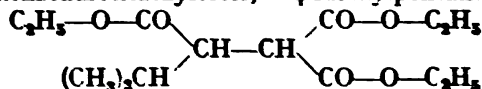
Sämtliche Verbindungen dieser Gruppe werden nicht aus Säuren durch Esterifizierung, sondern durch Umwandlung fertiger Ester, zumeist Malonesterderivate, erhalten.

Methylendimalonäther,



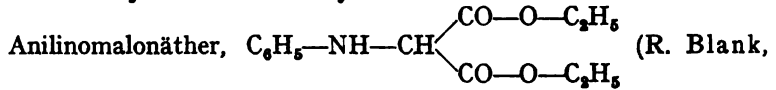
(E. Knoevenagel, B. 27, 2346; O. Dressel, A. 256, 175), äußerst bitter. Man kondensiert Formaldehyd und Malonäther mit Diäthylamin.

α -Carbopimelinsäuretriäthylester, 4-Methylpentansäure-2,3-dimethylsäureester,



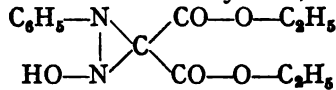
(W. Roser, A. 220 274), *unangenehm* bitter. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Natriummalonäther mit α -Bromisovaleriansäureester.

(R. S. Curti β , A. R. Koch und E. J. Bartells, Am. Soc. **31**, 416), bitter. Aus Hydrazin und Dioxymalonäther.



B. **31**, 1815; R. S. Curti β , Am. **19**, 694), bitter. Aus Brommalonäther mit Anilin.

α -Phenyl-oxy-diazomalonsäurediäthylester,



(R. S. Curti β , Am. **28**, 315), bitter. Aus Anilinomalonäther mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure.

Methantricarbonsäuretriäthylester, $CH(CO_2-C_2H_5)_3$ (R. Scholl und W. Egerer, A. **397**, 358), bitter.

Äthylmethantricarbonsäuretriäthylester, $C_2H_5-C(CO_2-C_2H_5)_3$

(R. Scholl und W. Egerer, A. **397**, 358), bitter.

Methantetracarbonsäuretetramethylester, $C(CO_2-CH_3)_4$ (R. Scholl und W. Egerer, A. **397**, 361), geschmacklos.

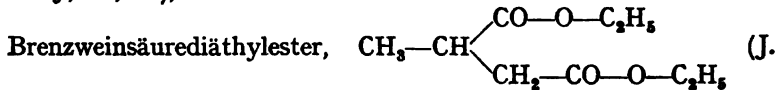
Methantetracarbonsäuredimethyldiäthylester



(R. Scholl und W. Egerer, A. **397**, 363), bitter.

Methantetracarbonsäuretetraäthylester, $C(CO_2-C_2H_5)_4$ (R. Scholl und W. Egerer, A. **397**, 363), bitter.

Bernsteinsäurediäthylester, $C_2H_5-O-CO-CH_2-CH_2-CO-O-C_2H_5$ (Fehling, II, 20), brennend.



Malaguti, A. **25**, 274), bitter, durchdringend.

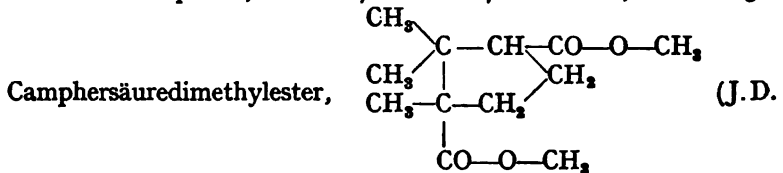
Adipinsäurediäthylester,



(J. Malaguti, A. **58**, 306), bitter und fast ätzend.

Perchlorsebacinsäure-di-n-butylester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$, ähnlich im Geschmack der folgenden Verbindung, siehe S. 138.

Perchlorsebacinsäure-di-isoamylester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_5Cl_{11})_2$, Nachgeschmack nach Terpenin, wird an feuchter Luft sehr bitter, siehe S. 138.



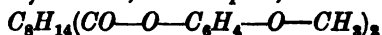
Riedel, Berlin, D.R.P. 189 840, Kl. 120, 6. November 1906), kühlend bitter. Aus der Säure mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge.

Camphersäurediäthylester, $C_8H_{14}(CO-O-C_2H_5)_2$ (J. D. Riedel, Berlin, D.R.P. 189 840, Kl. 120, 6. November 1906), *kühlend* bitter. Aus der Säure mit Diäthylsulfat bei Gegenwart alkoholischer Natronlauge.

Camphersäuretetrachlordiäthylester, $C_8H_{14}(CO-O-C_2H_4Cl_2)_2$, allmählich sich entwickelnder Bittergeschmack, siehe S. 139.

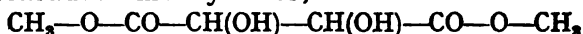
Camphersäureisantalolester, $C_8H_{14}(CO-O-C_{15}H_{26})_2$ (J. D. Riedel, Berlin, D.R.P. 193 960, Kl. 120, 9. September 1906), leicht bitterlich. Aus den neutralen Alkylestern durch Einwirkung von Santalol.

Camphersäureguajacolester, Guacamphol,



(Grohmann, *Pharm. Ztg.* 50, 158), *geschmacklos*.

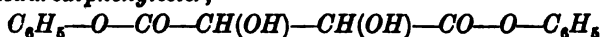
d-Weinsäuredimethylester,



(R. Anschütz und A. Pictet, B. 13, 1176), süßlich. Man übergießt gepulverte Weinsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol und sättigt unter Kühlung mit Salzsäuregas. Nach 24 Stunden gießt man vom Bodensatz ab, saugt trockne Luft durch die Flüssigkeit und destilliert bei stark vermindertem Druck Alkohol und wässrige Salzsäure unter Erwärmen auf 100° ab. Der Rückstand wird mit Methylalkohol übergossen und in gleicher Weise nochmals behandelt. Schließlich destilliert man im Vakuum.

Da sämtliche anderen Ester zwei- oder mehrbasischer Säuren bitter schmecken, so rührt der Süßgeschmack zweifellos von den Hydroxylgruppen her. Es sei daran erinnert, daß auch folgende Weinsäurederivate süß schmecken: Dimethyloltartramid (S. 217), Äthylweinsäure (S. 466), Weinsäuredialdehyd (S. 202) und sein Oxim (S. 292) und schließlich Diacetylmeso-weinsäurenitril (S. 725).

Weinsäurediphenylester,



(J. U. Kreis, München, D.R.P. 101 860, Kl. 12, 22. April 1898), *nicht charakteristisch*.

Diglykolsäurediäthylester, $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, schwach süßlich, *etwas brennend*, siehe S. 432.

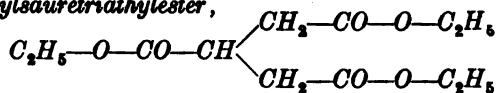
Itaconsäurediäthylester, $C_2H_5-O-CO-CH_2-C \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO-O-C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

(G. L. Crasso, A. 34, 65; J. Malaguti, A. 25, 274), bitter, *durchdringend*.

Mesaconsäurediäthylester, $C_2H_5-O-CO-C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (L.

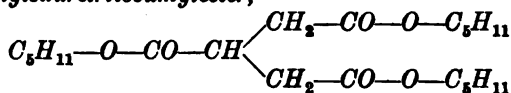
Pebal, A. 78, 145; Kolbe, II, 575), bitter.

Tricarbalylsäuretriäthylester,



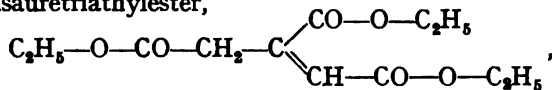
(M. Simpson, A. 136, 273), scharf.

Tricarbalylsäuretriisomyylester,



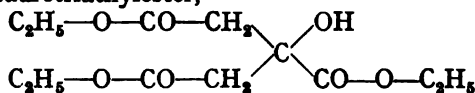
(M. Simpson, A. 136, 273), scharf.

Aconitsäuretriäthylester,



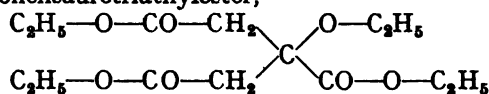
(G. L. Crasso, A. 34, 59), sehr bitter.

Citronensäuretriäthylester,



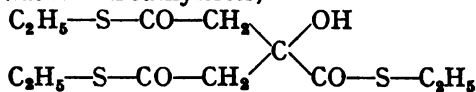
(R. Seifert, J. pr. N. F. 31, 471; J. Malaguti, A. 21, 272; G. L. Crasso, A. 34, 71; Darst. J. Conen, B. 12, 1653), bitter, *sehr unangenehm*. Ein Gemisch gleicher Teile Citronensäure und Eitelalkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 24 Stunden leitet man Luft durch die Flüssigkeit, destilliert im Vakuum die Verunreinigungen ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Ester wird sofort im Vakuum destilliert.

Äthylcitronensäuretriäthylester,



(J. Conen, B. 12, 1654), wenig bitter. Eine ätherische Lösung von Citronensäuretriäthylester wird mit Natrium und Äthyljodid behandelt.

Citronensäuretrithioäthylester,



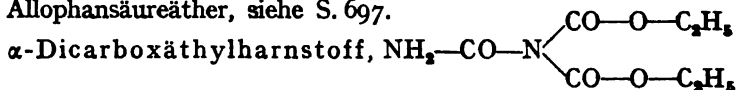
(R. Seifert, J. pr. N. F. 31, 471), intensiv bitter. Darstellung aus Triphenylcitrat mit Natriummercaptid.

Die Veresterung an sich und die Anwesenheit des Schwefels vereinigen sich zur Hervorbringung der intensiven Bitterkeit.

g) Ester von Amiden.

Urethane siehe S. 683.

Allophansäureäther, siehe S. 697.



schwach süß, S. 698.

Oxaminsäureperchloräthylester, $\text{NH}_2\text{—CO—CO—O—C}_2\text{Cl}_5$,
süß, siehe S. 138.

Oxalursäureäthylester, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—CO—O—C}_2\text{H}_5$,
(L. Henry, B. 4, 644), geschmacklos.

Iminosuccinaminsäureäthylester, $\text{NH} \begin{cases} \text{CH—CO—NH}_2 \\ | \\ \text{CH—CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{cases}$
(Th. Lehrfeld, B. 14, 1821; C. Hell und R. Poliakoff, B. 25, 646),
süß. Man leitet mehrere Stunden lang Ammoniak in eine 60—70° warme
alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäurediäthylester.

Chloracetylglutamyldiglycyldiäthylester,
 $\text{ClCH}_2\text{—CO—NH—CH} \begin{cases} \text{CO—NH—CH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{cases}$
(E. Fischer, W. Kropp und A. Stahlschmidt, A. 365, 191, 193),
bitter, siehe S. 672.

3. Ester aromatischer Säuren.

Ester aromatischer Säuren sind zum großen Teil, weil
unlöslich, geschmacklos, sonst bitter. Ausnahmen bilden fol-
gende Süßstoffe: Orcindibenzoat (S. 442), Populin (S. 442), Sali-
cylsäurementhol- und -thymolester (S. 445 bzw. S. 447), Phloretin-
säurephloroglucid (S. 289) und Hesperitin (S. 285, 451).

Aromatische Ester siehe auch S. 454.

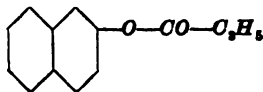
2-Chloräthylbenzoat, Benzoësäure-2-chloräthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$
(M. Simpson, A. 113, 120), *scharf und* etwas bitter. Ein Gemisch
äquivalenter Mengen Benzoësäure und Glykol wird bei 100° mehrere
Stunden lang mit Salzsäuregas behandelt.

Benzoyldimethylketolbromid, $\text{CH}_3\text{—CH} \begin{cases} \text{O—CO—C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO—CH}_2\text{Br} \end{cases}$ (O. Diels
und E. Stephan, B. 42, 1788), bitter *brennend*. Benzoyldimethylketol
wird in Chloroformlösung bromiert.

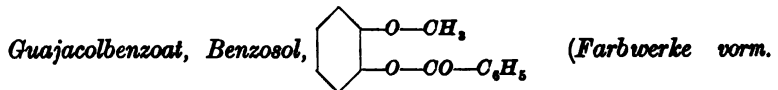
Monobenzoylglycerin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—OH}$
(M. Berthelot, A. 88, 311; A. ch. [3] 41, 290), bitter *und aromatisch*.
Man erhitzt Benzoësäure mit Glycerin 15—20 Stunden auf 275°.

Benzoëweinsäurediäthylester,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CO—CH} \begin{cases} \text{O—CO—C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH(OH)—CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{cases}$
(W. H. Perkin, A. Spl. 5, 274), bitter.

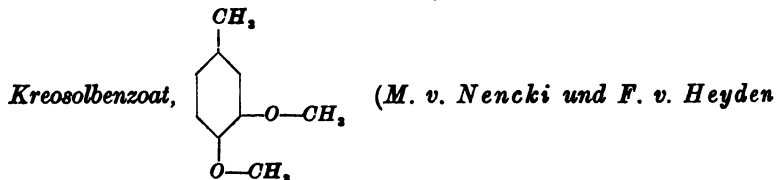
Benzoyl- β -naphthol, Benzonaphthol,



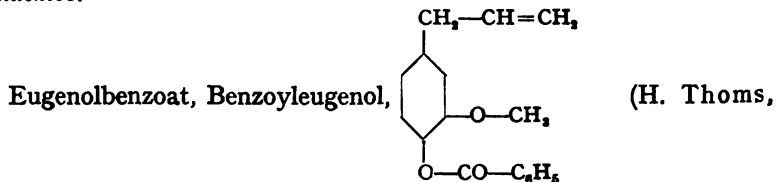
(Schmidt, II, 1243), geschmacklos.



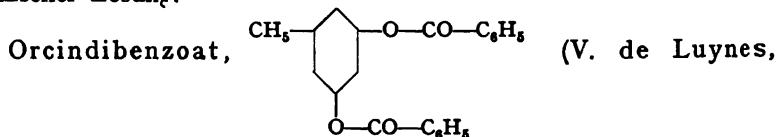
Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 55 280, Kl. 12, 6. April 1890; M. v. Nencki und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 57 941, Kl. 12, 7. September 1890), fast geschmacklos.



Nachf., Radebeul, D.R.P. 57 941, Kl. 12, 7. September 1890), fast geschmacklos.



P. C. H. 32, 589), schwach bitter. Aus Eugenol mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung.



A. ch. [4] 6, 195), sehr süß. Aus Benzoylchlorid und Orcin. Siehe S. 408.

Dulcitantetrabenzoat, $C_6H_8(O-CO-C_6H_5)_4O$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 166), geschmacklos.

Xylosebenzoate (W. E. Stone, Am. 15, 656), geschmacklos.

Es liegt ein Gemisch mehrerer Substanzen vor.

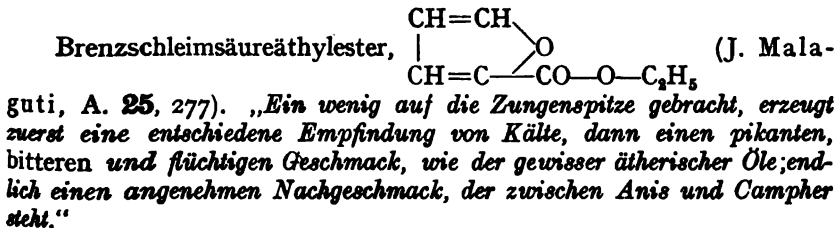
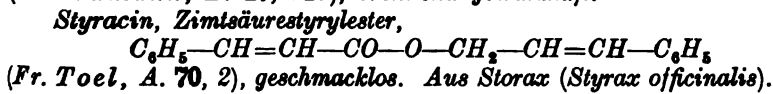
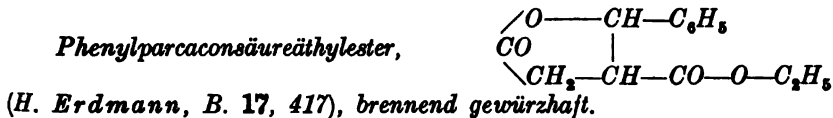
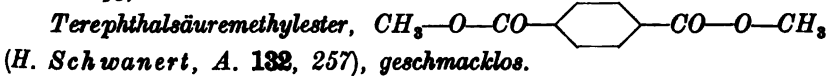
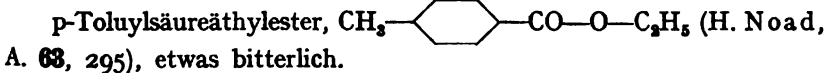
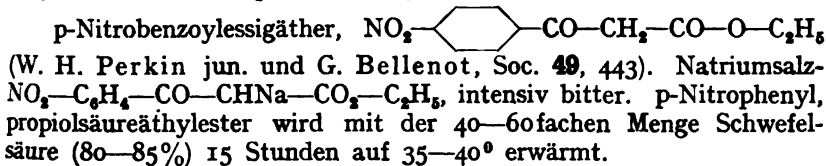
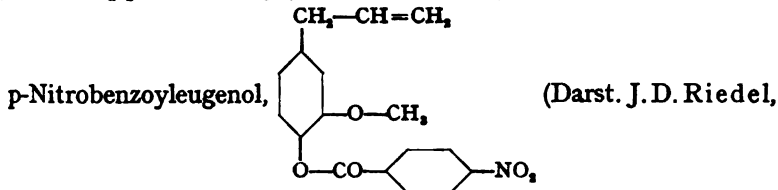
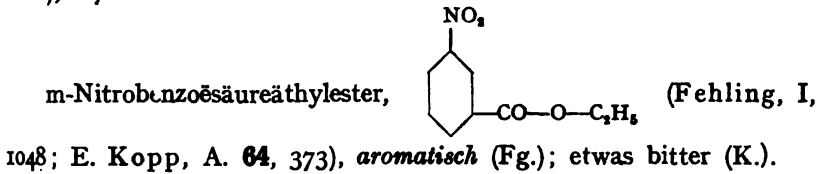
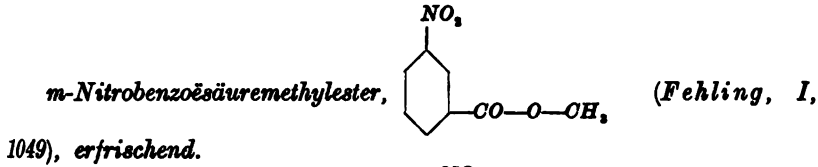
Dulcithexabenzoat, $C_6H_8(O-CO-C_6H_5)_6$ (G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 163, 165), geschmacklos.

Benzoylsalicin, Populin, $C_{13}H_{17}(O-CO-C_6H_5)_6 + 2 H_2O$ (H. Schiff, A. 154, 5), süßlich, lakritzenähnlich. 1. Das Laub d. Zitterpappel (*Populus tremula*) wird mit Wasser ausgelaut, die Flüssigkeit mit Bleiacetat gefällt, Filtrat entbleit und eingedampft, 2. Man schmilzt Salicin mit Benzoësäureanhydrid zusammen, siehe auch S. 253.

Dibenzoylsalicin, $C_{13}H_{18}(O-CO-C_6H_5)_2O_6$ (H. Schiff, A. 154, 7), nicht bitter, siehe auch S. 253.

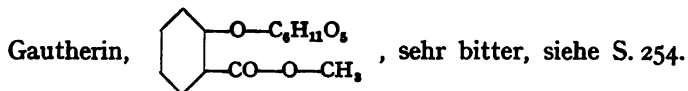
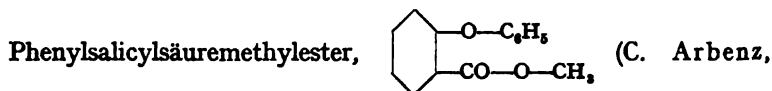
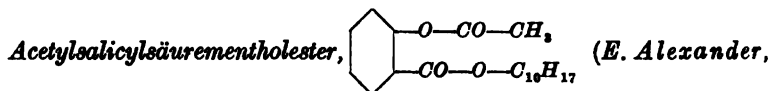
Tetrabenzoylsalicin, $C_{13}H_{14}(O-CO-C_6H_5)_4O_4$ (H. Schiff, A. 154, 8), geschmacklos, siehe auch S. 253.

Dibenzoylaloin, $C_{21}H_{18}O_7(O-CO-C_6H_5)_2$ (E. Léger, Bl. [3] 27, 1226), nicht bitter, siehe S. 257.



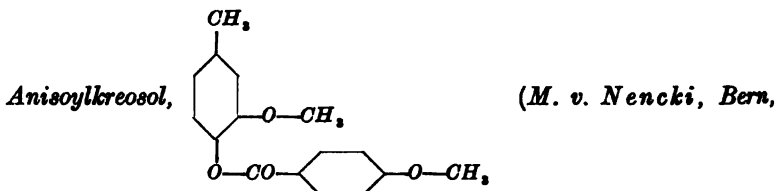
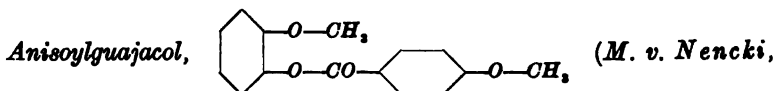
Chlorbrenzschleimsäureäthylester, $C_4H_2ClO-CO-O-C_2H_5$ (H. B. Hill und L. L. Jackson, Am. 12, 30; J. Malaguti, A. 25, 280), bitter *brennend*. Der Bittergeschmack entwickelt sich langsam, ist aber intensiv und bleibend. Man chloriert Brenzschleimsäureäther.

Amygdalinsäureäthylester, $(HO)_7C_{12}H_{14}O_4-C_7H_6-CO-O-C_2H_5$ (F. Wöhler, A. 66, 241), bitter, *etwas zusammenziehend*.

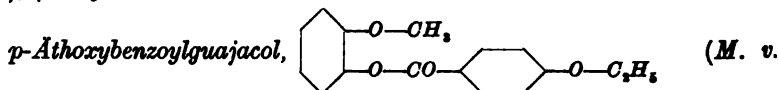


Anissäuremethylester, $CH_3-O-C_6H_4-CO-O-CH_3$ (A. Cahours, A. 58, 311), *brennend*.

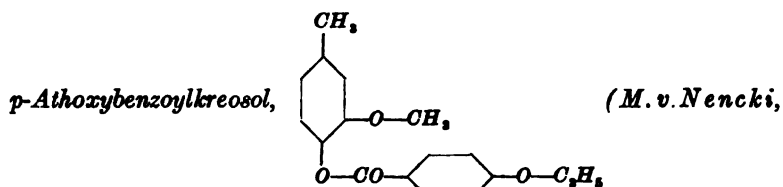
Anissäureäthylester, $CH_3-O-C_6H_4-CO-O-C_2H_5$ (A. Cahours, A. 58, 310), *aromatisch*.



und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 57 941, Kl. 12, 7. September 1890), fast geschmacklos.

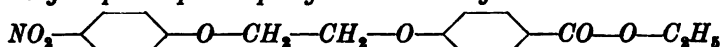


Nencki, Bern, und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 57 941, Kl. 12, 7. September 1890), fast geschmacklos.



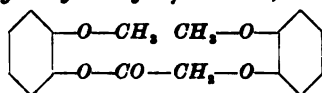
Bern, und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 57941, Kl. 12, 7. September 1890), fast geschmacklos.

Äthylen-*p*-nitrophenol-*p*-oxybenzoesäureäthylester



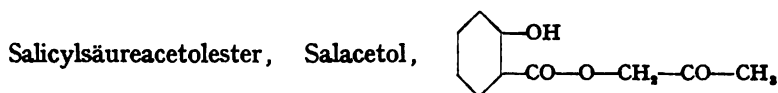
(E. Wagner, J. pr. N. F. 27, 224), geschmacklos.

o-Methoxyphenoxylessigsäureguajacolester,



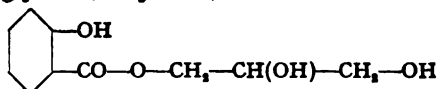
(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 85490, Kl. 12, 2. März 1895), fast geschmacklos.

Auch die nicht mit Namen angeführten Alphylester der Phenoxy- und Naphthoxylessigsäure und der Kresozacetsäuren sind geschmacklos.

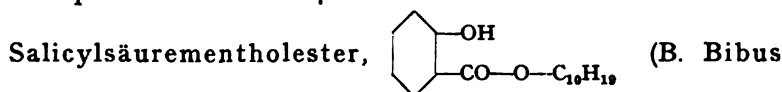


(Hager, I, 7; P. Fritsch, Ludwigshafen, D.R.P. 70054, Kl. 12, 9. September 1892), schwach bitter. Man kocht salicylsaures Natrium mit Chloraceton und Alkohol.

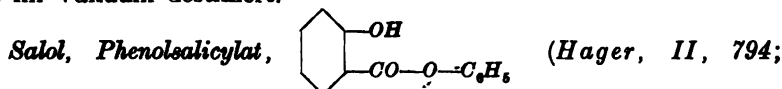
Monosalicylglycerin, Glykosal,



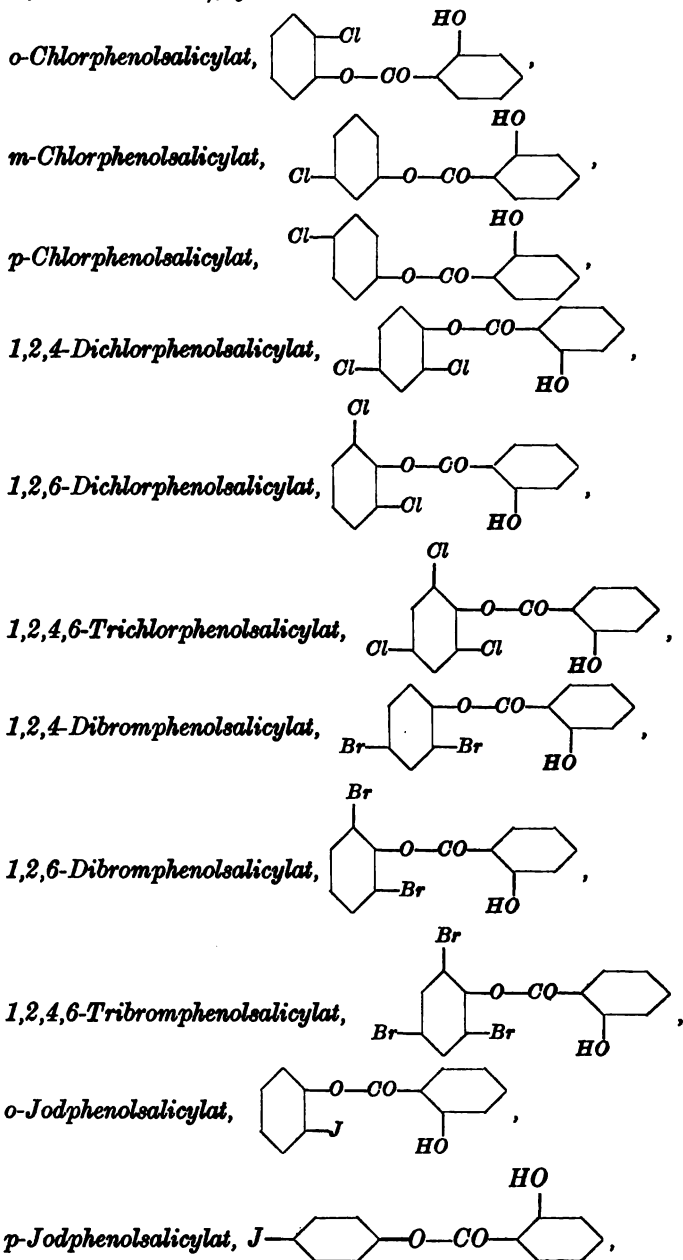
(E. Täuber, B. 34, 1769; D.R.P. 126311, Kl. 12q, 4. Januar 1900), bitter. Man erwärmt 100 Teile Salicylsäure, 300 Teile Glycerin und 8 Teile 60proz. Schwefelsäure 40 Stunden auf dem Wasserbad.

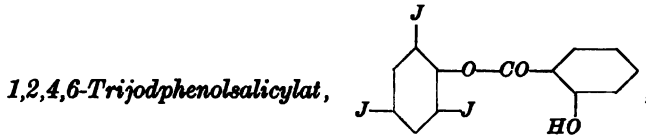
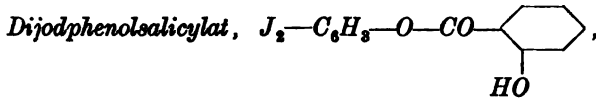


und R. Scheuble, Wien, D.R.P. 171453, Kl. 12o, 20. April 1905), süßlich. 30 g Menthol und 140 g Salicylsäure werden im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom mehrere Stunden auf 140–220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung behandelt, der Ester ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

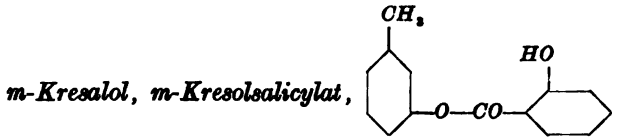


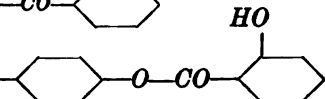
M. v. Nencki, Bern, und Fr. v. Heyden, Radebeul, D.R.P. 38 973, Kl. 23, 23. April 1886; P. Ernert, Ludwigshafen, D.R.P. 62 276, Kl. 12, 30. Juni 1891), geschmacklos.

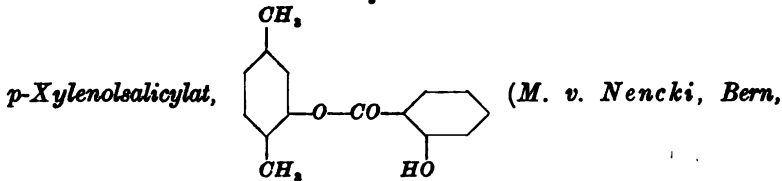
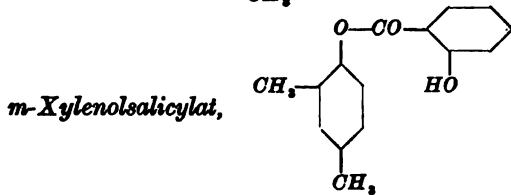
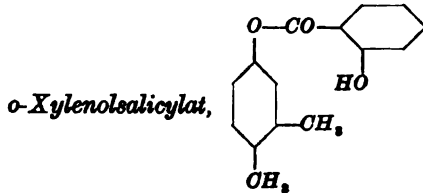




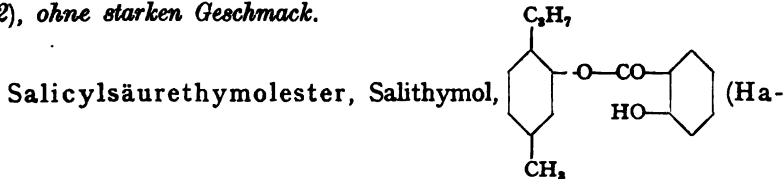
(F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 70 519, Kl. 12, 14. September 1892), alle mit fehlendem oder schwachem Geschmack.



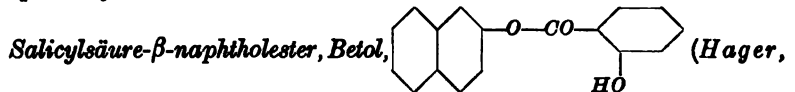
p-Kresalol, *p*-Kresolsalicylat, CH_3- ,
(M. v. Nencki, Bern, und F. v. Heyden, Radebeul, D.R.P. 46 756, Kl. 12, 29. August 1888), fast geschmacklos.



und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 70 487, Kl. 12, 14. September 1892), ohne starken Geschmack.

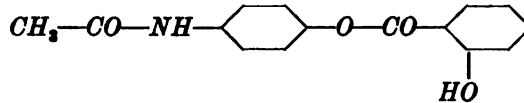


ger, II, 798; W. Kollo, Pharm. Post, 28, 77), schwach süßlich. Man behandelt ein Gemisch von salicylsaurem Natrium und Thymol mit Phosphoroxchlorid.

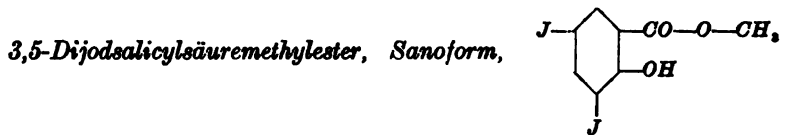


II, 797; Darst. M. von Nencki, Bern, und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 38 973, Kl. 22, 23. April 1886), geschmacklos.

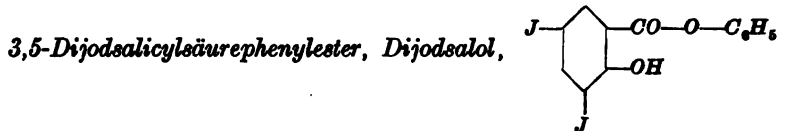
p-Acetaminophenolsalicylat, Salophen,



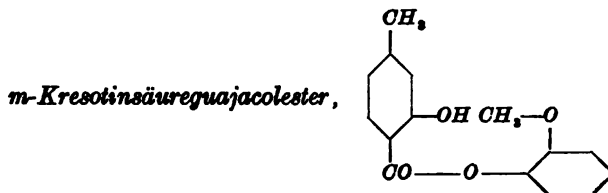
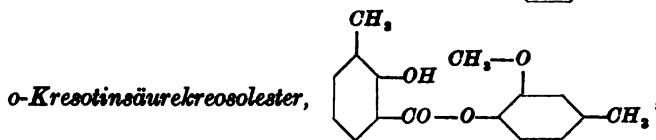
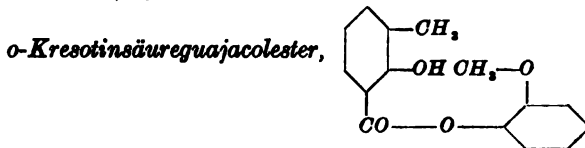
(Hager, II, 582; Darst. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 62 533, Kl. 12, 11. April 1891), geschmacklos.

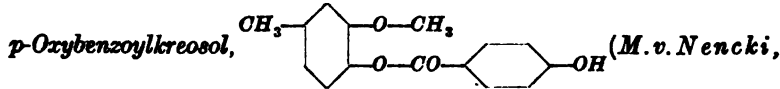
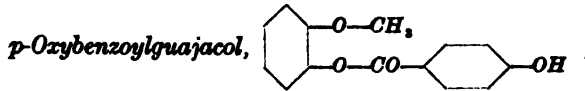
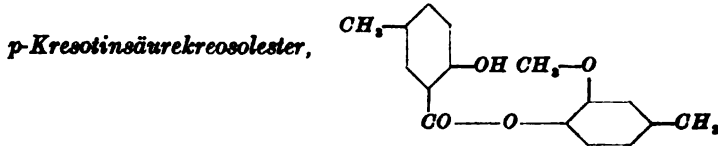
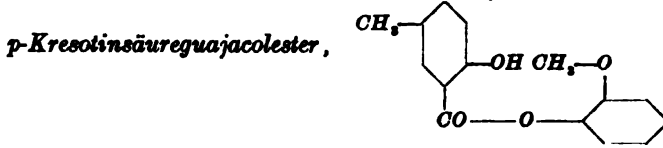
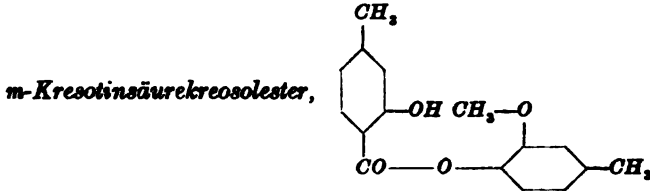


(Riedels Mentor 1904, 164; Darst. A. Gallinek und E. Courant, Berlin, D.R.P. 94 097, Kl. 12, 25. Juli 1895), geschmacklos.



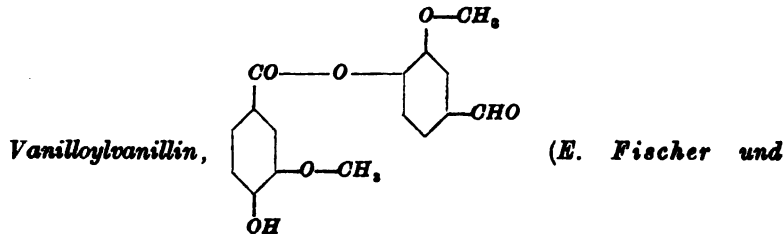
(Schmidt, II, 1183; Darst. E. Herzfeld, Berlin, D.R.P. 87 670, Kl. 12, 19. Juni 1895), geschmacklos.



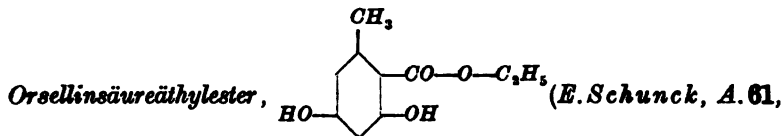


Bern, und F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 57 941, Kl. 12, 7. September 1890), alle fast geschmacklos.

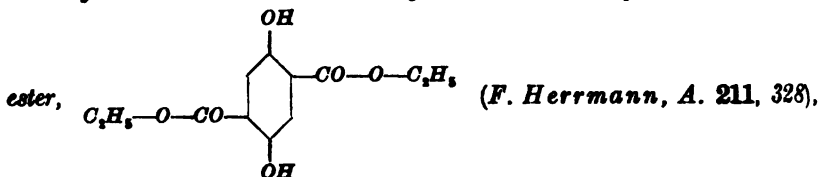
p-Oxybenzoylphenol, $C_6H_5-O-CO-$ (A. Klepl, J. pr. N. F. 28, 215), in verdünntem Alkohol brennend.



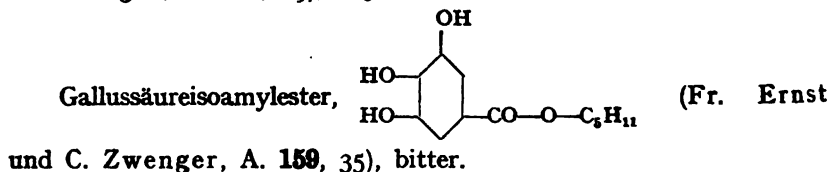
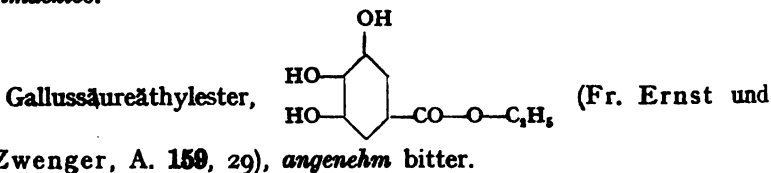
K. Freudenberg, A. 372, 63), geschmacklos.



72), geschmacklos, später brennend.

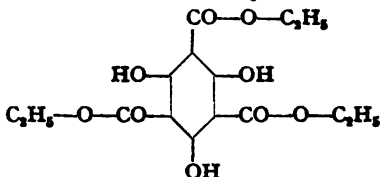
Hydrochinondicarbonsäurediäthylester, Chinondihydrodicarbonsäure-

geschmacklos.



Pentagalloylglykose, $C_{41}H_{28}O_{22}$ (E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 929), *stark adstringierend und* bitter.

* Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester,



(Darst. O. Bally, B. 21, 1766), bitter. Man erhitzt 14,4 g Natrium mit 200 g Malonäther 6 Stunden auf 145°. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst.

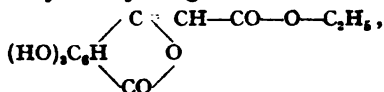
*Betaorcinolcarbonsäuremethylester, Atrarsäure, Ceratophyllin, Physcianin, $(CH_3)_2C_6H(OH)_2-CO_2-CH_3$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 57, 287, A. 119, 365). „Die Krystalle verursachen anfänglich auf der Zunge einen schwachen kratzenden Geschmack, der bald und ziemlich stark im Schlunde bemerkbar wird, später entsteht auf der Zunge ein länger anhaltendes Brennen.“ Aus *Parmelia ceratophylla* var. *physodes*.*

Pikroerythrin, einfach orsellinsauer Erythrit, $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2} H_2O$ (E. Schunck, A. 61, 65; J. Stenhouse, A. 68, 77), sehr bitter. Man kocht Erythrin mit Wasser, Alkalien oder Erdalkalien.

Dibrompikroerythrin, $C_{12}H_{14}Br_2O_7$ (O. Hesse, A. 117, 329), pfefferartig brennend.

Evernsäureäthylester, $C_{16}H_{18}O_5-CO_2-C_2H_5$ (J. Stenhouse, A. 68, 91), geschmacklos.

Lacton des Trioxybenzoylessig-m-carbonsäureäthylesters,

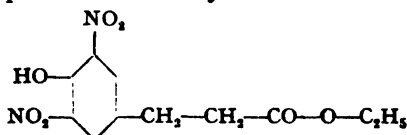


bitter, siehe S. 464.

Phloretinsäureäthylester $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

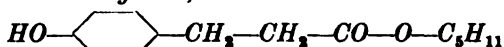
(H. Hlasiwetz, A. 102, 152), kratzend.

3,5(?)-Dinitrophloretinsäureäthylester



(H. Hlasiwetz, A. 102, 154), bitter.

Phloretinsäureisoamylester,



(H. Hlasiwetz, A. 102, 154), kratzend.

Naringenin, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, geschmack-

los, siehe S. 285.

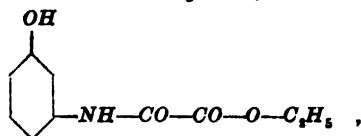
Hesperitin, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, süß,

siehe S. 285.

Phloretinsäurephloroglucid, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$, herb, dann süßlich, siehe S. 289.

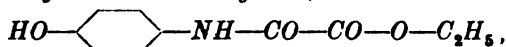
Die folgenden Ester, welche eine verankerte Aminogruppe enthalten, sind geschmacklos:

* *m*-Oxyphenyloxaminsäureäthylester,

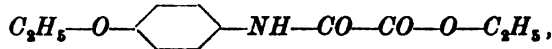


geschmacklos, siehe S. 665.

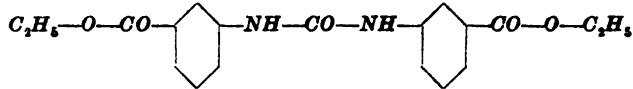
* *p*-Oxyphenyloxaminsäureäthylester,



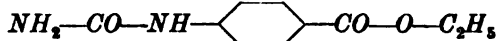
geschmacklos, siehe S. 665.

* *p*-Phenetyloxaminsäureäthylester,

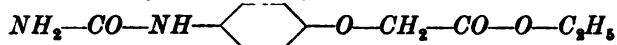
geschmacklos, siehe S. 665.

m-Carbodibenzamsäurediäthylester, Carboxaminobenzoësäureäther,

(P. Griëß, J. pr. N. F. 4, 294), geschmacklos.

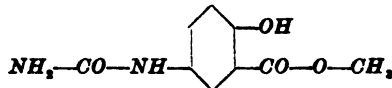
p-Uramidobenzoësäureäthylester,

(P. Griëß, J. pr. N. F. 4, 293), geschmacklos.

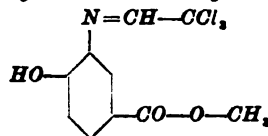
p-Uramidophenoxyessigsäureäthylester,

(C. C. Howard, B. 30, 548), nicht süß.

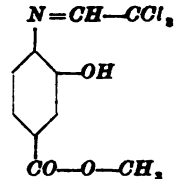
Die Substanz ist gleich der zugehörigen Säure ein Derivat des süßen *p*-Anisylharnstoffs. Die Umwandlung der CH_3 -Gruppe hat also eine völlige Vernichtung des Geschmacks zur Folge.

* *p*-Uramidosalicylsäuremethylester,

(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

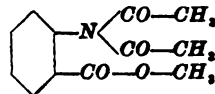
Chloral-*m*-amino-*p*-oxybenzoësäuremethylester,

(Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 112 216, Kl. 12o, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chloral-*p*-amino-*m*-oxybenzoësäuremethylester,

(Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 112 216, Kl. 12o, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Diäcetylanthranilsäuremethylester,



(H. Erd-

mann, B. 32, 3571), brennend.

o-Diphenylharnstoff-*p,p*-dicarbonsäuredipropylester, *Dipropäsin*,
 $C_6H_5-O-CO-\langle \text{Benzolring} \rangle-NH-CO-NH-\langle \text{Benzolring} \rangle-CO-O-C_2H_5$
 (Darst. Fr. Fritzsche & Co., Hamburg, P. C. H. 49, 876), geschmacklos.

Die folgenden Ester von Oxoniumverbindungen schmecken sämtlich bitter:

Dimethylfluoresceinchloridmethylester, siehe S. 573.

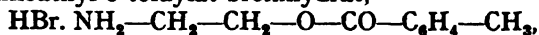
Hydrochinonphthaleinmethylestersalze, siehe S. 573.

Dimethylhydrochinonphthaleinmethylestersalze, siehe S. 574.

Toluhydrochinonphthaleinmethylesterchlorid, siehe S. 574.

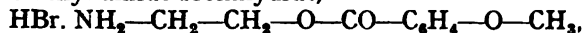
4. Ester basischer Natur.

2-Aminoäthyl-*o*-toluylat-bromhydrat,



salzig, siehe S. 474.

2-Aminoäthyl-anisat-bromhydrat,



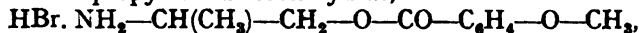
salzig, siehe S. 474.

3-Amino-*n*-propyl-anisat-bromhydrat,



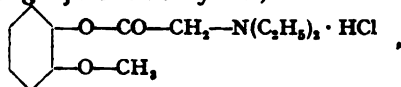
salzig, siehe S. 474.

2-Aminoisopropyl-anisat-bromhydrat,



salzig, siehe S. 474.

Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat,

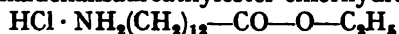


salzig-bitter, siehe S. 481.

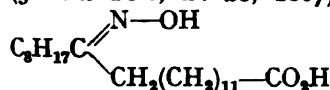
Methylaminoessigsäureäthylester-dithiocarbamat,

$C_2H_5-O-CO-CH_2-N(CH_3)-CS-S-NH_2(CH_3)-CH_2-CO-O-C_2H_5$
 (E. Fourneau, Bl. [4] 9, 532), *erfrischend*, dann bitter. Zu einer Lösung von Methylaminoessigsäureäthylester in Eiteläther fügt man Schwefelkohlenstoff.

Amino-13-triskaidekansäureäthylester-chlorhydrat,



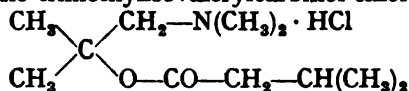
(J. Baruch, B. 26, 1867), intensiv bitter. Oxybrassidinsäureoxim



wird mit konz. Schwefelsäure zu Pelargonyl-

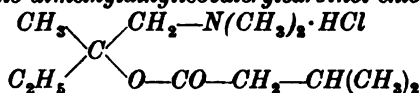
amino-13-triskaidekansäure umgelagert. Man spaltet die Pelargon-
 säure ab und verestert die Aminosäure in bekannter Weise.

Dimethylamino-trimethylisovalerycarbinol-chlorhydrat,



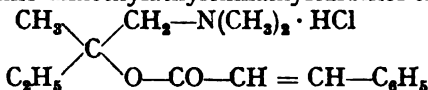
(J. D. Riedel, A. G., Berlin, D.R.P. 169 787, Kl. 12 q, 8. Oktober 1903), bitter *und frisch*. Aus dem Carbinol mit Isovalerylchlorid in Benzol-lösung.

Dimethylamino-dimethyläthylisovalerylcarbinol-chlorhydrat,



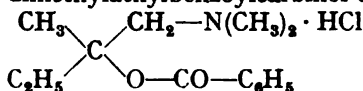
(J. D. Riedel A. G., Berlin, D.R.P. 169 787, Kl. 12 q, 8. Oktober 1903), *frisch und leicht anästhesierend*.

Dimethylamino-dimethyläthylcinnamylcarbinol-chlorhydrat,



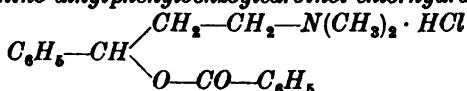
(J. D. Riedel A. G., Berlin, D.R.P. 169 787, Kl. 12 q, 8. Oktober 1903), sehr bitter *und stark anästhesierend*.

Dimethylamino-dimethyläthylbenzoylcarbinol-chlorhydrat, Stovain,



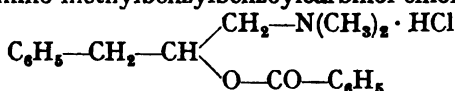
(E. Fourneau, C. r. **138**, 767; F. Zernik, Apoth. Ztg. **20**, 174), bitter *und anästhesierend*. Man läßt Äthylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoaceton einwirken und benzoiliert den entstandenen Alkohol.

Dimethylamino-äthylphenylbenzoylcarbinol-chlorhydrat,



(E. Fourneau, J. Pharm. Chim. [6] **20**, 481), *stark anästhesierend*.

Dimethylamino-methylbenzylbenzoylcarbinol-chlorhydrat,

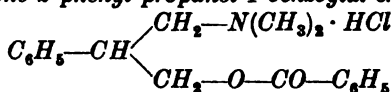


(E. Fourneau, J. Pharm. Chim. [6] **20**, 481), sehr bitter *und anästhe-*

sierend. Das Chlorhydrin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ wird mit Dimethyl-

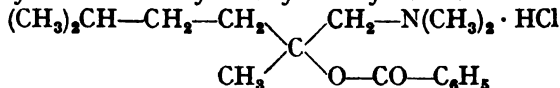
amin umgesetzt und dann benzoiliert.

3-Dimethylamino-2-phenyl-propanol-1-benzoylat-chlorhydrat,



(E. Fourneau, J. Pharm. Chim. [6] **20**, 481), *anästhesierend*.

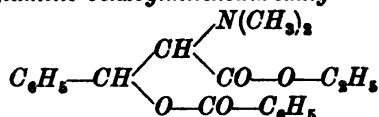
Dimethylamino-dimethylisoamylbenzoylcarbinol-chlorhydrat,



(J. D. Riedel A. G., Berlin, D.R.P. 169 787, Kl. 12 q, 8. Oktober 1903), sehr bitter *und beißend*.

Die Darstellung dieses und der folgenden Ester geschieht durch Behandlung des Carbinols mit dem Säurechlorid in Äther- oder Benzollösung mit oder ohne Pyridin — oder durch Erwärmen mit dem Säureanhydrid in Benzollösung.

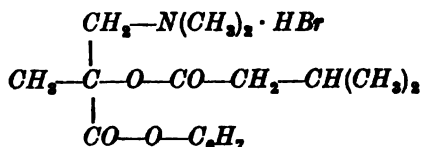
Phenyldimethylamino-benzoylmilchsäureäthylester-chlorhydrat,



(E. Fourneau, Bl. [4] 1, 549), anästhesierend.

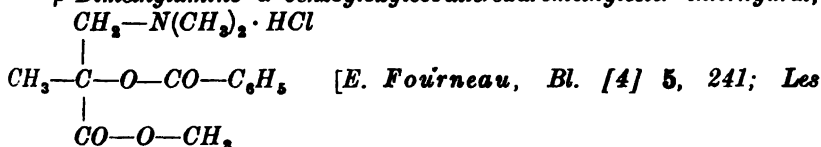
β-Dimethylamino-α-valeryloxyisobuttersäurepropylester-bromhydrat,

Quietol,



(E. Fourneau, Bl. [4] 5, 241), brennend.

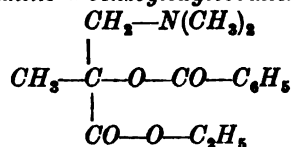
β-Dimethylamino-α-benzoyloxyisobuttersäuremethylester-chlorhydrat,



Etablissements Poulenc freres und E. Fourneau, Paris, D.R.P. 202 167, Kl. 12 q, 16. August 1906], anästhesierend.

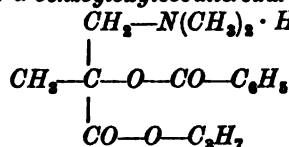
Die entsprechende Oxysäure (S. 617) schmeckt süß, die benzylierte Säure (S. 618) nicht süß. Erst durch die weitere Esterifizierung entsteht die anästhesierende Kraft.

β-Dimethylamino-α-benzoyloxyisobuttersäureäthylester,



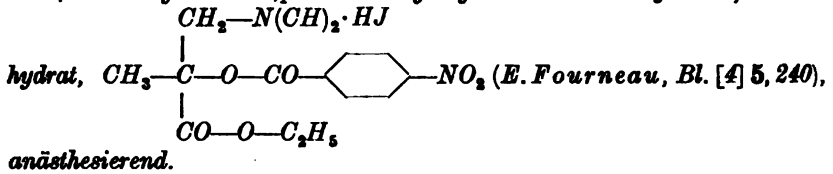
(E. Fourneau, Bl. [4] 5, 240; *Les Etablissements Poulenc freres u. E. Fourneau, Paris, D.R.P. 202 167, Kl. 12 q, 16. August 1906*), stark anästhesierend.

β-Dimethylamino-α-benzoyloxyisobuttersäurepropylester-bromhydrat,

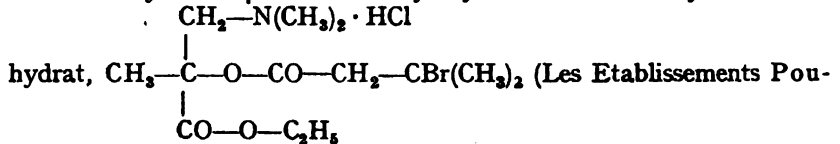


(E. Fourneau, Bl. [4] 5, 241), brennend.

β-Dimethylamino-*α*,*p*-nitrobenzoyloxyisobuttersäureäthylester-jod-

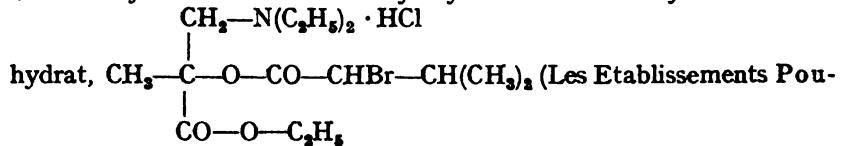


Dimethylamino-*β*-bromisovaleryloxy-isobuttersäureäthylester-chlor-



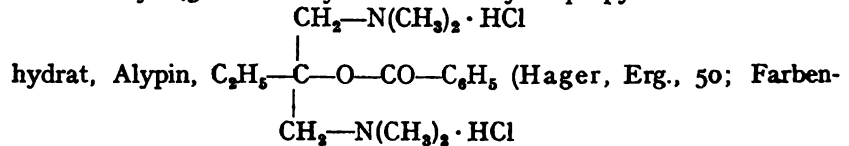
lenc frères und E. Fourneau, Paris DRP. 202 167, Kl. 12 q, 16. August 1906), bitter *und stechend*. Man behandelt 200 g Aminosäureester, gelöst in 600 g Benzol, mit 250 g *α*-Bromisovalerylchlorid.

Diäthylamino-*α*-bromisovaleryloxy-isobuttersäureäthylester-chlor-



lenc frères und E. Fourneau, Paris, D.R.P. 202 167, Kl. 12 q, 16. August 1906), bitter *und brennend*. Darstellung analog der des vorangehenden Esters.

Benzoyl-1,3-tetramethyldiamino-2-äthyl-isopropylalkohol-chlor-

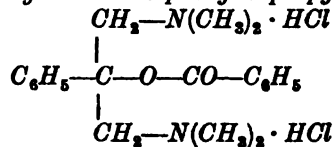


fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 173631, Kl. 12 q, 27. Februar 1905; D.R.P. 168 941, Kl. 12 q, 27. Februar 1905), bitter *anästhesierend*. Aus *s*-Dichloraceton und Magnesiumäthylbromid ge-

winnt man *s*, *β*-Äthylchlorhydrin $\text{ClCH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{—CH}_2\text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ Dieses wird mit

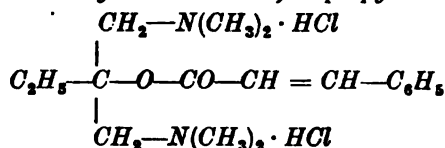
Dimethylamin umgesetzt. Zuletzt folgt die Benzoylierung der Hydroxylgruppe.

Benzoyl-1,3-tetramethyldiamino-2-phenylisopropylalkohol,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 173 631 Kl. 12 q, 27. Januar 1905), *anästhesierend*.

Cinnamyl-1,3-tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohol,



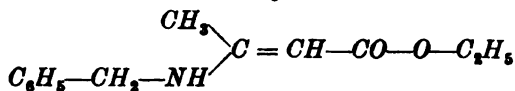
(*Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 173 631, Kl. 12q, 27. Januar 1905*), anästhesierend.

Iminobernsteinsäureäthylester, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CN—CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH—CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$, bitter,
siehe S. 466

Iminosuccinaminsäureäthylester, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH—CO—NH}_2 \\ | \\ \text{CH—CO—O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$,
süß, siehe S. 441.

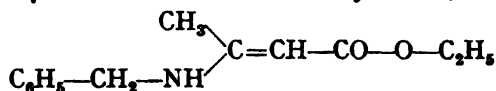
Hydrazino-bis-tartronsäureäthylester $\text{NH}_2\text{—N} \left(\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2$,
bitter, siehe S. 437.

α-Benzyl-β-amino-crotonsäureäthylester,



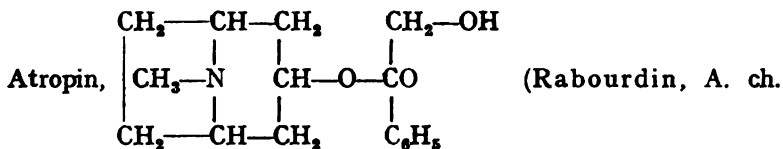
(*R. Möhlau, B. 27, 3377*), vollkommen geschmacklos. Zu einer Lösung von 39 g Acetessigester in 100 g Äther tropft man bei -5° 32 g Benzylamin. Es fallen Nadeln aus, die sich bei einstündigem Stehen in kompakte Krystalle verwandeln.

β-Benzyl-β-aminocrotonsäureäthylester,

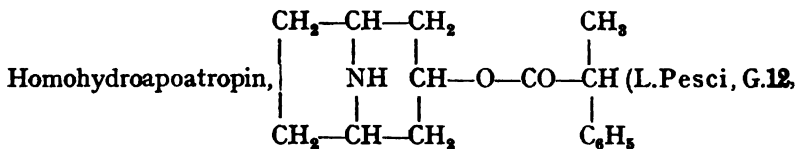


(*R. Möhlau, B. 27, 3378*). „Es schmeckt intensiv süß und zugleich pfefferartig.“ Das Filtrat von der α -Verbindung wird abgedunstet und der Rückstand nach dem Trocknen allmählich auf 90° erhitzt.

Wahrscheinlich liegt Stickstoffisomerie vor (conf. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel, B. 30, 3003).



[3] 30, 381; Darst. Hager, I, 425), unangenehm bitter, lang anhaftend. Darstellung aus der Wurzel von *Atropa Belladonna* L.

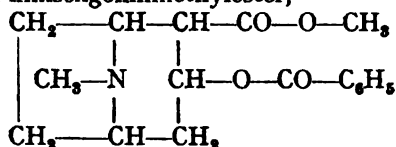


intensiv bitter. Hydroapoatropinsulfat wird bei 40° mit Permanganatlösung oxydiert.

Cocaingruppe.

Die Verbindungen der Cocaingruppe schmecken sämtlich bitter und wirken anästhesierend.

Cocain, Benzoyl-linksekgoninmethylester,

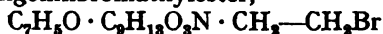


(F. Wöhler und A. Niemann, J. 1860, 366; W. Lossen, A. 133, 351), bitter *und anästhesierend*, Salze stärker bitter *und anästhesierend*. Cocablätter (Erythroxyton Coca Lam.) werden mit $60-80^\circ$ warmem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat wird mit Glaubersalz von Blei befreit. Dann gibt man Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, äthert die Base aus und reinigt sie durch das Chlorhydrat.

Ekgonin selbst hat süßen Beigeschmack und erinnert dadurch an die β -Dimethylamino- α -oxyisobuttersäure (S. 617), ferner auch an die Salicylsäure und andere Oxysäuren.

Benzoyl-linksekgoninäthylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (F. G. Novy, Am. 10, 147; Darst. W. Merck, B. 18, 2954; A. Einhorn, B. 21, 48), bitter *und anästhesierend*. Benzoylekgonin wird mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° oder mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt.

Benzoyl-linksekgoninbromäthylester,

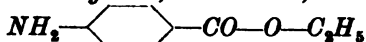


(F. G. Novy, Am. 10, 147), bitter *und anästhesierend*.

Benzoyl-linksekgoninpropylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ (F. G. Novy, Am. 10, 147), bitter *und anästhesierend*.

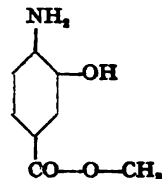
Benzoyl-linksekgoninisobutylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ (F. G. Novy, Am. 10, 148), bitter *und anästhesierend*.

p-Aminobenzoësäureäthylester, *Anästhesin*,



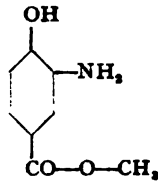
(J. D. Riedels *Mentor*, 1904, 11), geschmacklos, *anästhesierend*.

p-Amino-*m*-oxybenzoësäuremethylester, Orthoform,



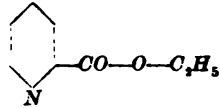
(A. Einhorn, München, D.R.P. 97 335, Kl. 12, 11. April 1897; A. 311, 33, 43), schwach bitter *und anästhesierend*.

m-Amino-p-oxybenzoësäuremethylester, Orthoform neu,



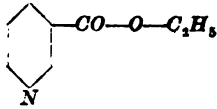
(A. Einhorn, München, D.R.P. 97 334, Kl. 12, 26. Januar 1897; A. 311, 33, 45), schwach bitter *und anästhesierend*.

Picolinsäureäthylester, (H. Meyer, M. 15, 167),



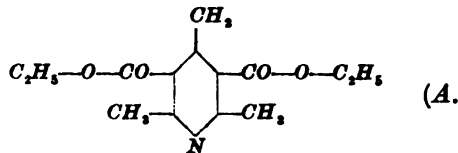
brennend.

Nicotinsäureäthylester, (F. Pollak, M. 18, 46),



brennend.

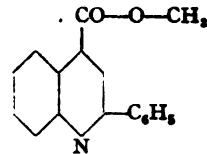
Kollidinsäurediäthylester,



(A.

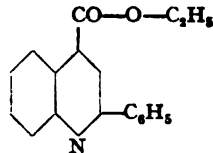
Hantzsch, A. 215, 22), brennend.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäuremethylester,



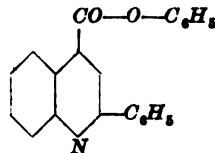
(Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 244 788, Kl. 12 p, 1. März 1911), bitter.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäureäthylester,



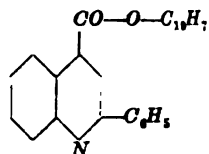
(Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 244 788, Kl. 12 p, 1. März 1911), bitter.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäurephenylester,



(Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 244 788, Kl. 12 p, 1. März 1911), geschmacklos.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäure- β -naphtholester,

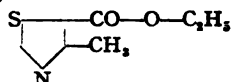


(Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 244 788, Kl. 12 p, 1. März 1911), geschmacklos.

Thiazolgruppe.

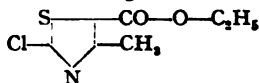
Die Mitglieder dieser Gruppe schmecken süß.

4-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester,



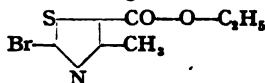
(M. Wohmann, A. 259, 298), süßlich *scharf*. Methylchlorthiazol-carbonsäureäthylester wird in Eisessiglösung mit Zinkstaub behandelt.

2-Chlor-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester,



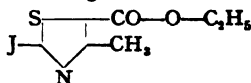
(M. Wohmann, A. 259, 286), süßlich *scharf*. 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester wird in die Diazoverbindung übergeführt. 5 g der selben werden mit etwas Salzsäure verrieben und der Brei allmählich in 100 ccm 15—18proz. Salzsäure eingetragen.

2-Brom-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester,



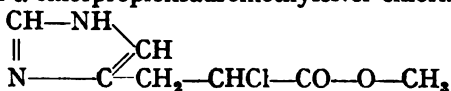
(M. Wohmann, A. 259, 287), süßlich *scharf*. Aus 2-Diazo-4-methyl-5-carbonsäureester mit Bromwasserstoffsäure.

2-Jod-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester,



(M. Wohmann, A. 259, 288), besitzt den süßen Geschmack nicht in so hohem Grade wie die Chlorverbindung. Aus 2-Diazo-4-methylthiazol-5-carbonsäureester mit 2—3proz. Jodwasserstoffsäure.

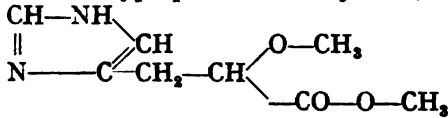
β -Imidazolyl- α -chlorpropionsäuremethylester-chlorhydrat,



(O. Gerngroß, B. 42, 404), salzig bitter. Histidin-chlorhydrat wird in

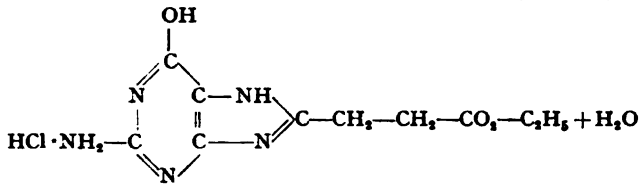
konz. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Die entstandene Säure wird verestert.

β-Imidazol-α-methoxypropionsäuremethylester,

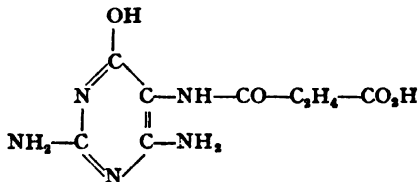


(O. Gerngroß, B. 42, 401), ausgesprochen bitter. Man gewinnt aus α-Methylimidazol mit Chloral bei 70—80° β-Imidazol-α-oxytrichlorpropan. Dieses wird mit methylalkoholischem Natron behandelt. Die entstandene Säure wird in üblicher Weise verestert.

Guanin-8-propionsäureäthylester-chlorhydrat¹⁾,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 213711, Kl. 12 p, 18. Januar 1908), anhaltend süß. 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin wird mit 4 Teilen Bernsteinsäure auf 170—180° erhitzt. Man erhält die Säure



deren Dinatriumsalz, 5 Stunden auf 150—260° erhitzt, die Guanidin-8-propionsäure liefert. Sie wird in üblicher Weise verestert.

Der Süßgeschmack ist sehr auffallend.

Eine große Anzahl von Estern basischer Natur wird im Kapitel X beschrieben. Es sind zumeist Derivate natürlich vorkommender Alkaloide, des Chinins (S. 511), Cinchonins (S. 514), Cinchonidins (S. 515), Hydrochlorchinins (S. 513), Morphins (S. 487) und Strychnins (S. 540). Ihr Geschmack ist — eine Folge des basischen Komplexes — bitter, sofern sie nicht ihrer Unlöslichkeit wegen geschmacksfrei sind.

Der Phenylbiguanid-p-carbonsäureester (S. 493) schließt sich den anderen Biguanidderivaten eng an.

Aminosulfonal und Aminoacetondiamylsulfon-chlorhydrat siehe S. 415, 416.

Colchicin siehe S. 661.

¹⁾ Die Verbindung wurde erst während der Korrektur aufgenommen.

Acetyler, welche von quaternären Ammoniumbasen derivieren (S. 552, 553, 556), schmecken bitter.

Trimethylbetain des Acetylcyanessigäthers siehe S. 544.

5. Lactone.

Lactone von Polyoxycarbonsäuren schmecken süß S. 234; die übrigen Lactone schmecken mit Ausnahme von α -Oxy-n-butter-säureanhydrid und Chinid bitter.

Glykolid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$$
 (C. A. Bischoff und P. Walden, B. 26, 264; A. 279, 101), nicht süß. Man destilliert bromessigsäures Natrium im Vakuum.

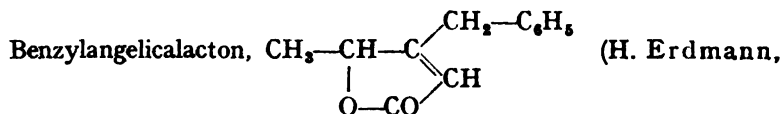
Lactid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 (C. A. Bischoff und P. Walden, B. 26, 264; A. 279, 101; Engelhardt, A. 70, 246), nicht süß; geschmacklos. Man destilliert Milchsäure.

α -Oxy-n-Buttersäureanhydrid,
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{O}-\text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 (C. Bischoff und P. Walden, B. 26, 264; A. 279, 101), ungemein süß nach Honig schmeckend. „Dieses bimolekulare innere Anhydrid der α -Oxybuttersäure besitzt im Gegensatz zu dem Glykolid und Lactid einen auffallend süßen, an Honig erinnernden Geschmack.“ Man destilliert α -brombuttersäures Natrium im Vakuum.

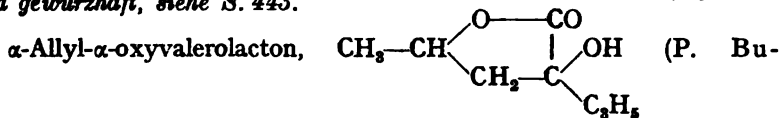
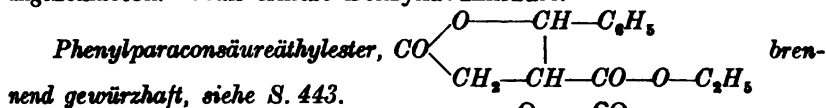
α -Angelicalacton,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CO} \\ || \qquad | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 (J. Brecht, A. 256, 322; J. Thiele, R. Tischbein und E. Lossow, A. 319, 180), bitter. Man spaltet aus Acetylävulinsäure das Acetyl ab. Man lagert β -Angelicalacton durch Triäthylamin um.

β -Angelicalacton,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH} \\ | \qquad \qquad \diagup \\ \text{O}-\text{CO} \qquad \qquad \text{CH} \end{array}$$
 (L. Wolff, A. 229, 249), bitter. Man erhitzt Äävulinsäure.

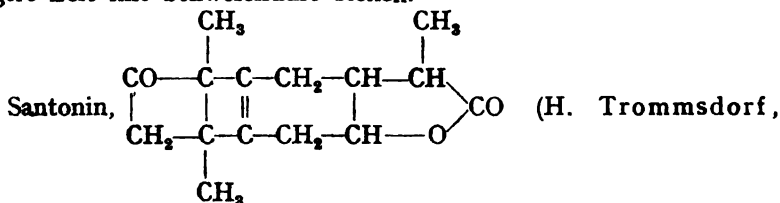
α -Phenylangelicalacton,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH} \\ | \qquad \qquad \diagup \\ \text{CO}-\text{O} \qquad \qquad \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 (H. Erdmann, A. 254, 218, 220). „Es zeigt den brennend aromatischen, aber dabei bitterlichen Geschmack, der für so viele Lactone charakteristisch ist.“ Man destilliert reine trockne α -Phenylävulinsäure bei vermindertem Druck.



A. 254, 209), von charakteristischem Lactongeschmack, siehe α -Phenylangelicalacton. Man erhitzt Benzylävalinsäure.



litsch, J. pr. N.F. 39, 91), stark bitter. Man läßt Diallyloxalsäure längere Zeit mit Schwefelsäure stehen.



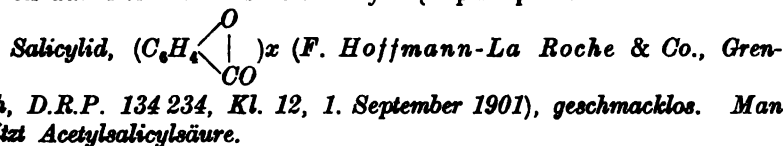
A. 11, 191), fast geschmacklos, erst nach längerem Kauen schwach bitter; in alkoholischer Lösung stark und rein bitter. Wurmsamen (Semen Cinae, Blütenkörbchen von Artemisia Cina Berg) werden mit Kalkbrei behandelt. Dann verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit 60—70° warmem Alkohol. Die Lösung wird verdunstet und bei 70° mit Salzsäure neutralisiert.

Dichlorsantonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (W. Heldt, A. 63, 34; F. Sestini, Bl. [2] 5, 202), geschmacklos, in alkoholischer Lösung bitter. Man behandelt Santonin in wässriger Suspension mit Chlor.

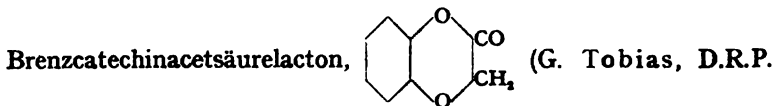
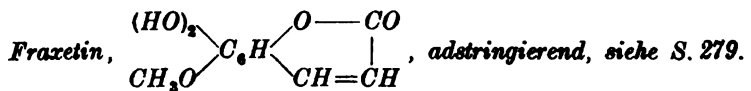
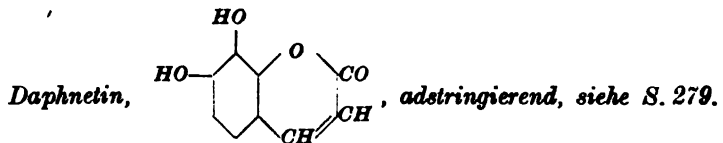
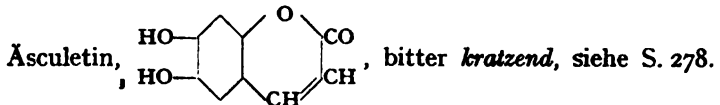
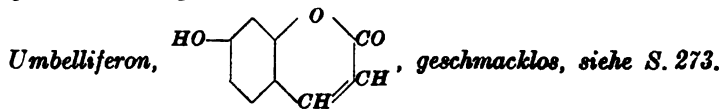
Dibromsantonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$ (W. Heldt, A. 63, 37), geschmacklos, Helenin, Alantolacton, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (Hager, II, 6; C. Gerhardt, A. 34. 193), schwach; fade.

Chinid, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (O. Hesse, A. 110, 335), etwas süßlich. Man erhitzt Chinasäure auf 220—250°. Siehe S. 382.

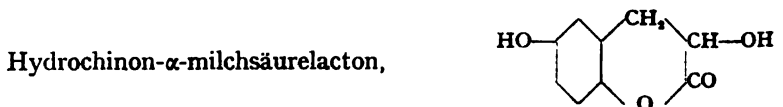
Anhydrographolid, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (K. Gorter, R. 30, 151), bitter. Lacton aus den Blättern von Anhydrographis paniculata Nees.



827; Kopmann, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 5, 393), bitter (F); *brennend* (D). Aus Tonkabohnen (*Dipterix odorata*), Steinklee (*Melilotus officinalis*), Waldmeister (*Asperula odorata*); aus Salicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder anderweitige Bearbeitung.

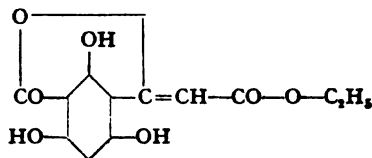


89 593, Kl. 12, 28. April 1895), an Cumarin erinnernd.

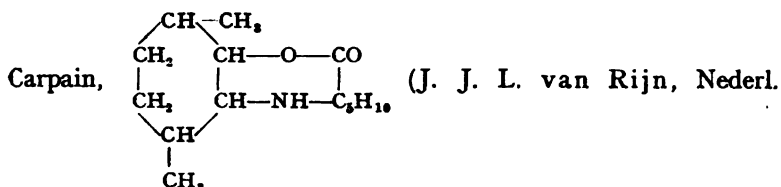


(O. Neubauer und L. Flatow, H. 52, 379, 387), rein bitter. Hydrochinonbrenztraubensäureanhydrid wird mit Natriumamalgam reduziert. Die entstandene Hydrochinonmilchsäure wird längere Zeit auf 70–80° erhitzt.

Trioxybenzoylessig-m-carbonsäureäthylester-lacton,

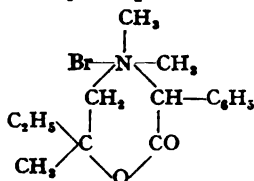


(H. v. Pechmann und L. Wolman, B. 31, 2015), bitter. Man läßt Natrium auf mit etwas Alkohol verdünnten Acetondicarbonsäureäther einwirken.



Tijdschr. voor Pharm. Chim. en Toxic. **5**, 102; Ar. **231**, 184; **235**, 332; G. Barger, Soc. **97**, 466), sehr bitter. Aus den Blättern von Carica Papaya L.

Die zugehörige Aminosäure schmeckt süß, siehe S. 619. Phenyl dimethyläthylmethylmorpholon-ammoniumbromid,



bitter, siehe S. 547.

6. Estersäureanhydride.

Acetylsalicylsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{—CO—O—C}_6\text{H}_4\text{—CO})_2\text{O}$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 201 325, Kl. 12 q, 9. Mai 1907), geschmacklos.

Carboxäthylsalicylsäureanhydrid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CO—O—C}_6\text{H}_4\text{—CO})_2\text{O}$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 201 325, Kl. 12 q, 9. Mai 1907), geschmacklos.

Auch Benzoyl- und Cinnamylsalicylsäureanhydrid, an gleicher Stelle beschrieben, dürften geschmacklos sein.

Säureanhydride siehe S. 304 ff und S. 312.

7. Estersäuren.

Soweit esterifizierte Oxysäuren einen Eigengeschmack haben, ist er bitter. Nur Ätherweinsäure bildet eine Ausnahme (S. 466).



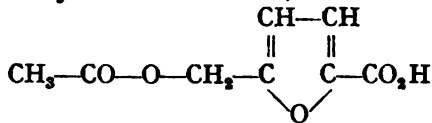
(J. Wislicenus, A. **125**, 62), rein und angenehm sauer ohne kratzenden Nachgeschmack.

Milchsäureanhydrid, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CO—O—CH(CH}_3\text{)—CO}_2\text{H}$ (J. Pelouze, A. **53**, 114; Engelhardt, A. **70**, 242), äußerst bitter. Man erhitzt Milchsäure auf 130°.

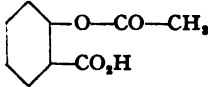
Weinsäuremonomethylester, Methylweinsäure (Guérin-Varry, A. **22**, 249), $\text{HCO}_2\text{—CH(OH)—CH(OH)—CO—O—CH}_3$, sauer, aber nicht zugleich süßlich.

Baryumsalz $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ (A. **22**, 251), bitter.

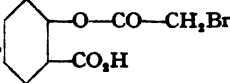
Acetyloxy-methylbrenzschleimsäure,



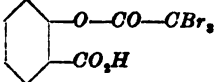
(E. Fischer und E. Andreae, B. **36**, 2590), bitter. Aus Chitarsäure oder chitonsaurem Calcium durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Acetylsalicylsäure,  (Chem. Fabr. von Heyden,

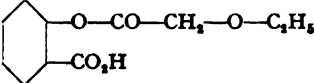
Radebeul, D.R.P. 221 385, Kl. 12 q, 11. Februar 1909), sauer *mit kratzendem Nachgeschmack*. Salze (G. Richter, Budapest, D.R.P. 218 467, Kl. 12 q, 5. April 1908; S. Fränkel, Pharm. Post **44**, 679). Alkalisalze schmecken salzartig, *nicht unangenehm*. *Calciumsalz geschmacklos (Fr.)*. Darstellung durch Zusatz von calcinierter Soda usw. zu einer methylalkoholischen Lösung der Säure.

Bromacetylsalicylsäure,  (Chem. Fabr. von

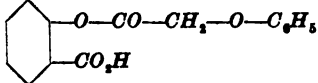
Heyden, Radebeul, D.R.P. 212 422, Kl. 12 q, 26. Mai 1907), säuerlich. Durch Einwirkung von Bromacetyl bromid und Dimethylanilin auf Salicylsäure.

Tribromacetylsalicylsäure,  (Chem. Fabrik von

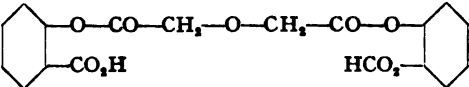
Heyden, Radebeul, D.R.P. 212 422, Kl. 12 q, 26. Mai 1907), so gut wie geschmacklos.

Äthoxyacetylsalicylsäure,  (Chem. Fa-

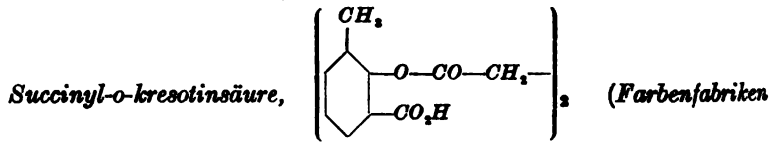
brik von Heyden, Radebeul, D.R.P. 221 385, Kl. 12 q, 11. Februar 1909). „Die Äthoxyacetylsalicylsäure hat einen schwachen *angenehmen*, rein säuerlichen Geschmack *und ist frei von dem im Halse kratzenden Nachgeschmack der Acetylsalicylsäure*.“ Durch Einwirkung von Äthoxyacetylchlorid auf Salicylsäure bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzollösung.

Phenoxyacetylsalicylsäure,  (Chem. Fa-

brik von Heyden, Radebeul, D.R.P. 221 385, Kl. 12 q, 11. Februar 1909), geschmacklos.

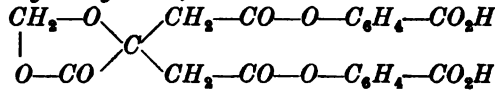
Diglykolyldisalicylsäure,  (Chem. Fabr. von Heyden,

Radebeul, D.R.P. 227 999, Kl. 12 q, 17. Juli 1908), *mild* säuerlich.



vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 196 634, Kl. 12 q, 7. Dezember 1906), geschmacklos.

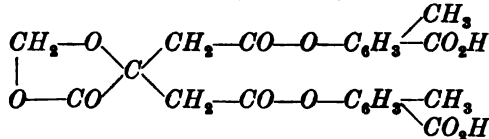
Methylencitrylsalicylsäure,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 185 800, Kl. 12 q, 23. März 1906), geschmackfrei.

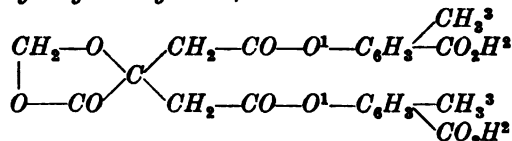
Methylencitryl-o-kresotinsäure (OH: CO₂H: CH₃ = 1: 2: 6),

Methylencitryl-m-kresotinsäure (OH: CO₂H: CH₃ = 1: 2: 5),

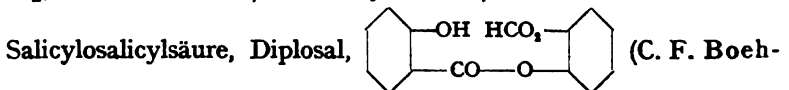


(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, DRP. 193 114, Kl. 12 q, 20. Oktober 1906), geschmacklos.

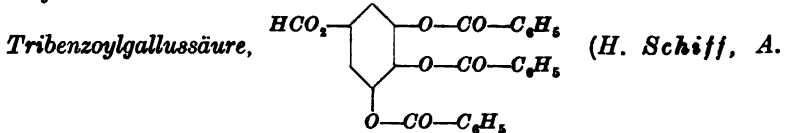
Methylencitryl-oxy-o-toluylsäure,



(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 193 114, Kl. 12 q, 20. Oktober 1906), nahezu geschmackfrei.



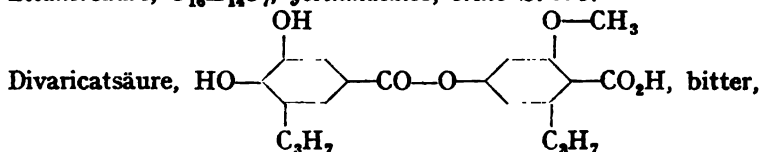
ringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 211 403, Kl. 12 q, 24. Mai 1907; C. 1908, II, 1460); P. C. H. 49, 771), geschmacklos (B.); schwach bitterlich (C.). Aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Dimethylanilin.



163, 212), geschmacklos.

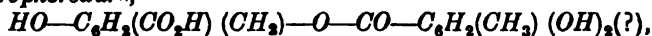
Evrensäure, C₁₇H₁₆O₇, geschmacklos, siehe S. 377.

Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, geschmacklos, siehe S. 378.



siehe S. 379.

Gyrophorsäure,



geschmacklos, siehe S. 379.

Dipyrogallolcarbonsäure $(HO)_3-C_6H_2-CO-O-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$,
adstringierend, siehe S. 379.

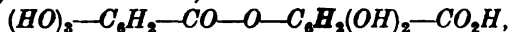
Tannin, $C_{14}H_{10}O_9(?)$, adstringierend, siehe S. 260, 379.

α -Digallussäure, $(HO)_3-C_6H_2-CO-O-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$,
adstringierend, siehe S. 379.

Digallussäure, $(HO)_3-C_6H_2-CO-O-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$,
bitter, sauer, adstringierend, süß, siehe S. 379.

Chebulinsäure, $C_{14}H_{14}O_{10}(?)$, süß, siehe S. 379.

Diphloroglucincarbonsäure,



adstringierend, siehe S. 379.

Xanthogensäure, $CS \begin{matrix} \diagup O-C_2H_5 \\ \diagdown SH \end{matrix}$ (Kolbe, I, 208), *scharf*, sauer,

darauf bitter *adstringierend*. Aus dem Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure bei 0°.

Amylxanthogensaures Kalium, $C_8H_{11}-O-CS-SK$ (O. L. Erdmann, J. pr. 31, 4; Balard, J. pr. 34, 135), bitter.

X. Basen.

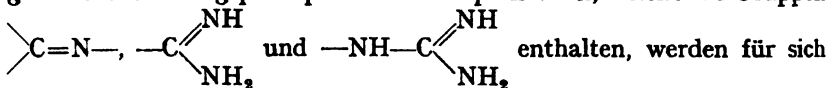
Literatur: A. Ladenburg, Alkaloide, Handwörterbuch der Chemie, 1882 bis 1895, Breslau, Eduard Trewendt.

Dieses und die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Geschmacksstoffen, welche basische Komplexe enthalten, und zwar zunächst mit reinen Basen, dann mit Aminosäuren und Aminosulfosäuren, schließlich mit Amidin, Sulfamidin, Urethanen, Harnstoffen, Sulfharnstoffen usw.

Zahlreiche basische Verbindungen, welche bestimmte Gruppen als Träger des Geschmacks enthalten, sind bereits in den vorangegangenen Kapiteln behandelt worden, insbesondere Nitroverbindungen (S. 150), Zuckerarten (S. 240), Phenole (S. 281, 285), Oxy- und Ketosäuren (S. 374, 329) und Ester (S. 437, 453). Mercaptane basischer Natur siehe S. 741.

Die Zerlegung des Stoffes ist ohne weitere Erläuterung verständlich. Die Art, in welcher der Stickstoff im Molekül gebunden ist,

gibt das Einteilungsprinzip ab. Die Körperklassen, welche die Gruppen



behandelt, und zwar einerseits, wenn sie offene Ketten bilden (Schiffsche Basen, Amidine, Guanidine), andererseits, wenn sie ringförmige Gebilde vorstellen (Pyridine, Chinoline, Isochinoline; Oxazole, Thiazole; Glyoxaline, Pyrimidine, Benzimidazole, Xanthinbasen; Kreatinine, Benz-kreatinine). Den Schluß bilden Pyrazole, Phentriazine, sonstige Ring-systeme und Basen unbekannter Konstitution, zu denen die meisten Alkaloide gehören.

Die Darstellungsverfahren sind ungemein mannigfaltig und gehören zu den bekanntesten chemischen Operationen. Sie werden, soweit es nötig erscheint, am Anfang der einzelnen Unterkapitel angeführt werden.

Zur Beurteilung des Geschmacks der Basen sei vorerst daran erinnert, daß er oftmals nur in den Salzen zum Ausdruck kommt. Viele Basen, namentlich Alkaloide, sind geschmacklos oder nur sehr schwach schmeckend, während die löslicheren Salze eine starke Wirkung auf die Geschmacksnerven ausüben (siehe S. 40). Zahlreiche Basen sind als Heilmittel angewandt und deshalb der Geschmacksprüfung unterworfen worden. Daher ist das Kapitel recht umfangreich und die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution leicht zu ermitteln.

Der saure Geschmack ist naturgemäß nur bei Salzen zu finden. Er hat also nur insofern etwas mit der Base zu tun, als er um so stärker hervortritt, je schwächer die letztere ist, d. h. seine Intensität ist umgekehrt proportional der Stärke der Base.

Im allgemeinen schmecken Basen bitter, ganz gleichgültig, in welcher Form ihr Stickstoff gebunden ist, ob er in offener oder geschlossener Kette vorliegt, ob er einer aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Substanz angehört, ob er an 1, 2, 3 oder 4 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist.

Süßgeschmack findet sich — wenn wir von einzelnen unerklärten Fällen absehen — nur, wenn bestimmte Atomkomplexe im Molekül enthalten sind, die für sich ihrem Träger — ob er nun eine Base ist oder nicht — diesen Geschmack verleihen, oder die mit einer Aminogruppe zusammen Geschmacksursachen sind. Der erstere Fall findet sich bei den basischen Zuckerarten (S. 240), die ihren Geschmack den Hydroxylgruppen verdanken. Letztere sind ferner die Ursache des Süßgeschmacks des 3,5-Dioxyppyridins (S. 281), des α,μ -Dioxyselenazols (S. 281) und des Trioxychinolins (S. 285). In dieselbe Kategorie gehören schließlich die auf S. 329 beschriebenen Ketonsäuren, die auch ohne eine basische Gruppe einen eigentümlichen süßen oder bitter-süßen Geschmack besitzen. Der zweite Fall liegt bei den m-Nitranilinen (S. 150ff.) sowie bei den α -Aminosäuren (S. 585) vor, in denen ein Zusammenwirken mehrerer Gruppen (NO_2 und NH_2 bzw.

CO_2H und NH_2) bei bestimmten Strukturverhältnissen Süßgeschmack erzeugt, ferner beim 6-Äthoxy-5-nitrochinolin (S. 160), das als Analogon der Nitranisole erscheint. Im Trimethylamin-alaun ruft die anorganische Komponente den süßen Geschmack hervor. Ester basischer Natur von süßem Geschmack sind große Seltenheiten, weil sowohl die Esterifizierung wie der basische Komplex Bitterkeit hervorzurufen pflegen. Hierher gehören die Thiazolcarbonsäureester (S. 460), der Iminosuccinaminsäureäthylester (S. 441), der β -Benzyl- β -aminocrotonsäureäthylester (S. 457), Guaninpropionsäureäthylester-chlorhydrat und das Aminosulfonal-chlorhydrat (S. 474), das gleichzeitig bitter schmeckt. Ausreichende Erklärungen für den süßen Geschmack fehlen bei folgenden Süßstoffen: Aminomethyl-dichlorbutanon-chlorhydrat (S. 473), Aminomercaptan-chlorhydrat (S. 473), Aminocampher (S. 475), Hexamethylentetramin (S. 484) und Hydrobenzamid (S. 488), Cyana nilinchlorhydrat (S. 491) und Osotriazol (S. 530), endlich auch bei den Ammoniumbasen bzw. Betainen (S. 541): Atropinmethylbromid, Äthoxylstrychnin, Betain, α -Homobetain, Stachydrin, Turicin, Betonicin, Picolinsäureäthylbetain, Taurobetain und den Chloriden $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$.

Salzigen Geschmack beobachten wir in diesem Kapitel ziemlich oft, und zwar nicht nur bei Salzen, in denen ja die Analogie mit anorganischen Substanzen wie Kochsalz, Salmiak, Salpeter usw. zum Ausdruck kommt, sondern auch bei freien Basen. Es läßt sich keine Gesetzmäßigkeit angeben, wann diese Geschmacksqualität das Übergewicht über die anderen erlangt. Es seien hier deshalb bloß die Verbindungen mit Salzgeschmack aufgezählt:

1. Salze. d-Glykosamin-chlorhydrat (süßlich), siehe S. 241,

Aminomethylglykosid-chlor(brom)hydrat (schwach, wenig charakteristisch), siehe S. 242,

tert. Isobutylglycerylamin-chlorhydrat (bitter, an Glaubersalz erinnernd), siehe S. 473,

o-Toluylsäure-2-aminoäthylester-chlorhydrat, siehe S. 474,

Anisyl-2-aminoäthylester-bromhydrat, siehe S. 474,

Anisyl-2-aminopropylester-bromhydrat, siehe S. 474,

Anisyl-2-aminoisopropylester-bromhydrat, siehe S. 474,

Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat (bitter), siehe S. 481,

β -Imidazol- α -chlorpropionsäuremethylester-chlorhydrat (bitter),

siehe S. 460,

Kairin A (kühlend-salpeterähnlich, dann bitter), siehe S. 485,

Thallinsulfat (säuerlich, schwach bitter, gewürzhaft), siehe S. 478,

Hexamethylentetramin-triborat (bitter), siehe S. 484,

Furfurin-perchlorat (bitter), siehe S. 496.

1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin (beißend, nicht bitter), siehe S. 516.

2. Freie Basen. Trijodtrimethylentriamin (?) (bitter), siehe

S. 483.

4-Dimethylaminobenzal-semicarbazid, siehe S. 490,

Äthylenbiguanid, siehe S. 492,
 α -Methylguanidopropionsäurelactam (bitter), siehe S. 501,
 Chloral-antipyrin, siehe S. 518,
 Arecain, siehe S. 483.

Homologie des Geschmacks beobachtet man in folgenden Fällen:

Anisyl-2-aminoäthylester-bromhydrat, Anisyl-2-aminopropylester- und -isopropylester-bromhydrat: salzig;
 Piperazin und Dimethylpiperazin: bitter;
 Glykosanilid und Glykos-p-toluid: bitter;
 Methylimidazolyl- μ -mercaptan, Methyläthyl- und Methylisoamylimidazolyl- μ -mercaptan: bitter;
 Methylphenyl- und Methylbenzylimidazolyl- μ -mercaptan: bitter;
 Arabino-o-diaminobenzol und Arabino-m,p-diaminotoluol: schwach bitter;
 Glyko-o-diaminobenzol und Glyko-m,p-diaminotoluol: bitter;
 Coffein, Theobromin, Theocin, 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin: bitter;
 Chinolin und 2,4,6-Trimethylchinolin: bitter;
 4-Oxychinolin und 4-Oxychinaldin: bitter.
 Spezielle Analogie des Geschmacks findet man bei:
 1-Methyldihydromethylindol und Kairolin: bitter (und brennend);
 Glykosanilid und Glykosphenetidid: bitter;
 Diphenylguanidin, Di-p-anisyl- und Di-p-phenetylguanidin: bitter;
 Phenyl-, p-Oxyphenyl-, p-Phenetyl-, m-Nitrophenyl- und p-Carboxäthylphenyl-biguanid: bitter;
 Arabino-, Glyko-, Galakto-o-diaminobenzol: bitter;
 Oxal-o-aminothiophenol und Oxal-o-aminothionaphthol: bitter;
 Amarin, Anisin und Furfurin: bitter;
 2,6-Dimethyl-4-äthylpyridin und 2,6-Dimethyl-4-isobutylpyridin: bitter;
 Dioxypyridin und Dioxyselenazol: süß;
 Äthyl-, Phenyl- und α -Naphthylcinchotoxol: bitter.
 Verschiedener Geschmack isomerer Verbindungen ist nicht selten:
 o-Aminocampher: bitter, Cazeneuves Aminocampher: süß, siehe S. 475;
 Morphin: bitter, Isomorphin: geschmacklos, siehe S. 486, 487;
 Hydrobenzamid: süßlich, Amarin: bitter, siehe S. 488, 496;
 n-Methylimidazolyl- μ -mercaptan: scharf und bitter, α -Methylimidazolyl- μ -mercaptan: anhaltend und intensiv bitter, siehe S. 497;
 6-Äthoxy-5-nitrochinolin: süß, 8-Äthoxy-5-nitrochinolin: bitter, siehe S. 160;
 4-Oxychinolin: bitter, 7-Oxychinolin: fast geschmacklos, 8-Oxychinolin: brennend bitter, siehe S. 507;
 Chinin: bitter, Chinidin: weniger bitter, siehe S. 511, 514;

6-Methoxy-7,8-methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin-chlorhydrat: nicht bitter, 8-Methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin-chlorhydrat: bitter (siehe S. 516).

Die Geschmacksverschiedenheit ist natürlich bei Verbindungen von so abweichendem Bau wie Hydrobenzamid und Amarin nicht weiter auffallend, wohl aber bei ortsisomeren Substanzen beachtenswert, wenn auch verständlich.

1. Primäre Basen.

Bortrimethyl-ammoniak, $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$ (E. Frankland, A. 124, 151), *kaustisch und* bitter. Man mischt trockenes Ammoniakgas mit dem gleichen Volumen Bortrimethyl.

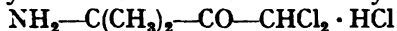
2-Aminoheptan, β -Heptylamin, $C_6H_{11}-CH(NH_2)-CH_3$ (Th. Clarke, Am. Soc. 21, 1027), bitter. β -Heptylbromid wird mit alkoholischem Ammoniak 48—72 Stunden im Druckrohr im Wasserbad erhitzt.

Isohexanolamin -1,2, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-OH$ (Th. Mousset, Bl. B. 1901, 633), *sehr stechend, Nachgeschmack zum Brechen reizend*.

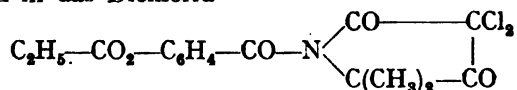
Prim. Isohexanolamin -2, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-CH_2-NH_2$ (Th. Mousset, Bl. B. 1901, 638), *kaustisch, Nachgeschmack zum Brechen reizend*.

Tert. Isobutylglycerylamin-chlorhydrat $(HO-CH_2)_3C-NH_2 \cdot HCl$ (O. Piloty und O. Ruff, B. 30, 2064), bitter-salzig, *an Glaubersalz erinnernd*. Man reduziert Nitroisobutylglycerin in der Wärme mit Zinn und Salzsäure.

Aminomethyl-dichlor-butanon-chlorhydrat,



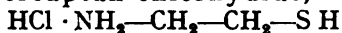
(S. Gabriel, B. 46, 1331), süß. [Carboxäthyl-benzoyl]-dimethyl-tetraamssäure wird in das Dichlorid



übergeführt und dieses durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig gespalten.

Vielleicht ist das Halogen die Ursache des süßen Geschmacks.

Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat,



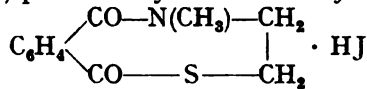
(S. Gabriel, B. 22, 1137), „zeigt einen stark süßlich-bitteren, *an Schwefelwasserstoffwasser erinnernden* Geschmack“. Aus Bromäthyl-phthalimid erhält man mit Kaliumsulfhydrat Mercaptophthalimid



3 Stunden auf 200° erhitzt. Man gibt Wasser hinzu, dampft das Filtrat ein, laugt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser aus, dampft die

Lösung wiederum ein und krystallisiert das Salz aus wenig Eitelalkohol um.

β -Methylamino-äthylmercaptan, $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SH}$ (S. Gabriel und J. Colman, B. **45**, 1653), zeigt den charakteristischen, bitter *kratzenden* Geschmack der Aminomercaptane. Das Jodhydrat des (Äthylmercapto)-phthalmethylaminsäureanhydrids

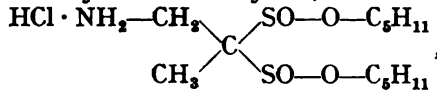


wird mit 20proz. Salzsäure auf 170° erhitzt.

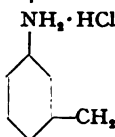
Aminosulfonal-chlorhydrat, Aminoacetondiäthylsulfon-chlorhydrat,

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{SO—O—C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SO—O—C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_3$, erst säuerlich, dann bitter-süß, siehe S. 415.

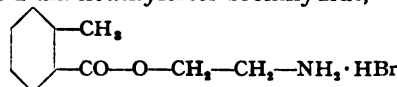
Aminoacetondiamylsulfon-chlorhydrat,



erst säuerlich, dann intensiv bitter, siehe S. 416.

m-Aminobenzylmercaptan-chlorhydrat,  (E. Lutter, B. **30**, 1069), Nachgeschmack bitter-*brennend*. Die entsprechende Nitroverbindung wird mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure reduziert. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

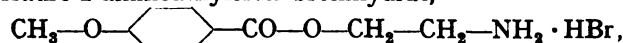
o-Toluylsäure-2-aminoäthylester-bromhydrat,



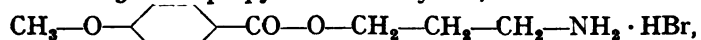
(A. Salomon, B. **26**, 1322), salzig. Man dampft eine Lösung von Bromäthyl-o-tolylamid, $\text{Br—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$, ein, bis der Geschmack nicht mehr stark beißend, sondern rein salzig ist.

Vom entsprechenden *p*-Toluylsäureester wird kein Geschmack angegeben.

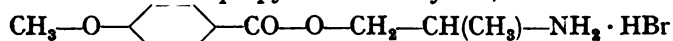
Anissäure-2-aminoäthylester-bromhydrat,



Anissäure-3-aminopropylester-bromhydrat,



Anissäure-2-aminoisopropylester-bromhydrat,



(P. Rehländer, B. **27**, 2158, 2159), rein salzig. 5 g des entsprechenden

Bromalkylanisamiden werden mit 50 g Wasser 3—4mal auf dem Wasserbade eingedampft.

Aminophellandren, Dihydrocuminylamin, $C_{10}H_{15}-NH_2$ (L. Pesci, J. 1884, 549; Riv. chim. med. farm. 2, 357), *scharf und bitter*.

o-Aminocampher, $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ (P. Cazeneuve, Bl. [3] 2, 715), leicht bitter. Man erhitzt o-Chlorcampher mit der vierfachen Menge gesättigtem Ammoniakwasser auf 180° .

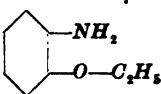
„Aminocampher“ (P. Cazeneuve, Association française pour l'avancement des sciences. Séance 14 aout 1889; Compte rendu de la 18me session Paris, premiere partie, p. 278; conf. W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl., 1905, S. 213), süß.

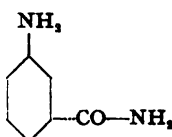
In der mir zugänglichen chemischen Literatur war nichts über die Substanz zu finden.

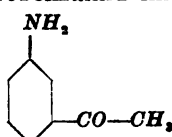
Cholamin, $C_{23}H_{39}O_3-NH_2$ (Th. Curtius, B. 39, 1390), bitter. Cholsäure wird in das Azid, dieses in das Urethan übergeführt und letzteres in bekannter Weise gespalten.

Anilin, $C_6H_5-NH_2$ (Fehling, I, 574), *scharf brennend*. Aus Nitrobenzol.

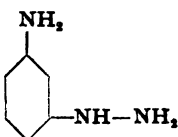
Cumidin, 4-Aminoisopropylbenzol, $NH_2-\langle \text{---} \rangle-\langle \text{---} \rangle-CH(CH_3)_2$ (E. Ch. Nicholson, A. 65, 64). Nitrat $C_9H_{13}N \cdot HNO_3$ schmeckt *unangenehm bitter*. Durch Reduktion von 4-Nitrocumol.

o-Aminophenetol,  (M. Förster, J. pr. N. F. 21, 344), *brennend*.

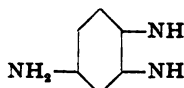
m-Aminobenzamid,  (G. Chancel, A. 72, 277), schwach bitter. Aus m-Nitrobenzamid mit Schwefelammon.

* m-Aminoacetophenon,  (Darst. H. Rupe, A. Braun und K. von Zembruski, B. 34, 3522), *geschmacklos*.

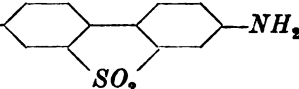
* p-Aminoacetophenon, $NH_2-\langle \text{---} \rangle-\langle \text{---} \rangle-CO-CH_3$ (Darst. Fr. Kunckell, B. 33, 2641), *geschmacklos*.

m-Aminophenylhydrazin,  (P. Grieb, B. 18, 964;

Darst. A. Bischler und S. Brodsky, B. **22**, 2815), das m-Nitrophenylhydrazin wird in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert.

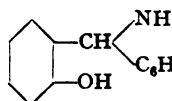
* 1,2,4-Triaminobenzol,  (Darst. O. Hinsberg, B. **19**,

1253), bitter. 2,4-Dinitranilin wird mit Zinn und Salzsäure reduziert.

Benzidinsulfon,  (P. Grieff und

C. Duisberg, B. **22**, 2467), fast ganz geschmacklos.

Styrylamin, $C_6H_5-CH=CH-CH_2-NH_2$ (G. Ramdohr, J. **1858**, 448), sehr bitter. Aus Styrylchlorid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° .

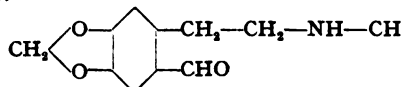
o-Oxyphenylbenzylamin,  (P. Cohn, M. **16**, 267),

bitter und anästhesierend. Phenylindoxazen wird mit Natrium und Eitelalkohol reduziert.

2. Sekundäre Basen.

a) Mit Stickstoff in offener Kette.

Diisoamylamin, $C_5H_{11}-NH-C_5H_{11}$ (A. W. Hofmann, A. **79**, 21), stark brennend.

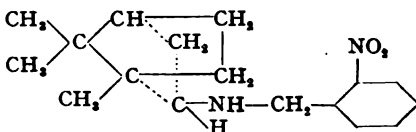
Hydrastinin,  (M. Freund

und W. Will (B. **19**, 2800; **20**, 90), intensiv bitter. Chlorhydrat $C_{11}H_{11}O_2N \cdot HCl$, intensiv bitter. 10 g Hydrastin werden mit 500 g Salpetersäure ($d = 1,3$) und 25 ccm Wasser auf $50-60^\circ$ erwärmt.

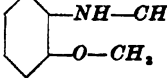
Phenylsulfondiäthylamin, $C_6H_5-SO-O-CH_2-CH_2-NH-C_2H_5$ (R. Otto, J. pr. N. F. **30**, 337), kratzend bitter, siehe S. 416.

Di-p-tolylsulfonäthylamin, $(C_7H_7-SO-O-CH_2-CH_2)_2NH$ (R. Otto, J. pr. N. F. **30**, 359), bitter und kräuterartig, siehe S. 416.

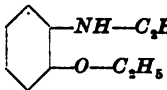
Die beiden letztgenannten Substanzen, die schon in ihrer Eigenschaft als Sulfone bitter schmecken, sind bereits S. 416 behandelt worden.

o-Nitrobenzylbornylamin, 

(M. O. Forster, Soc. **75**, 952), Chlorhydrat schmeckt bitter. Bornylamin-chlorhydrat wird mit o-Nitrobenzylchlorid und Soda in alkoholischer Lösung 8 Minuten gekocht.


Methyl-o-anisidin,  (O. Mühlhäuser, A. 207, 217),

brennend.

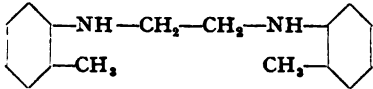
Äthyl-o-phenetidin,  (M. Förster, J. pr. N. F. 21,

346), *beißend.*

Diphenylamin, $C_6H_5-NH-C_6H_5$ (A. W. Hofmann, A. 132, 164), *aromatisch, dann brennend.*

* **Phenyl-β-naphthylamin**,  (Darst. E. Fried-

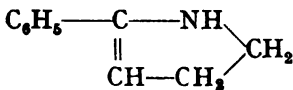
länder, B. 16, 2077), in alkoholischer Lösung bitter. Man erhitzt Anilin (2 Mol) mit β-Naphthol (1 Mol) und Calciumchlorid (1 Mol) 9 Stunden auf 280°.

Äthylen-o-ditolyldiamin,  (A. Col-

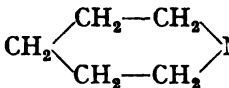
son, Bl. [2] 48, 799; Darst. C. A. Bischoff und O. Nastvogel, B. 23, 2031). Dichlorhydrat $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ schmeckt bitter. Man erhitzt 50 g o-Toluidin mit 25 g entwässertem Natriumacetat auf 120°, gibt dann 44 g Äthylenbromid hinzu und hält die Temperatur 15 Minuten auf 140°. Base wird durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol vom Diäthylenderivat getrennt.

Isobutylendiphenylamin, $C_6H_5-NH-C(CH_3)_2-CH_2-NH-C_6H_5$ (A. Colson, Bl. [2] 48, 800), bitter *und brennend.* Man kocht 2,3-Dibrommethylpropan 10 Minuten mit 4 Teilen Anilin.

b) Mit Stickstoff im Ringsystem.

2-Phenylpyrrolin, C_6H_5-C-NH
 (S. Gabriel und

J. Colman, B. 41, 516, 518), bitter. γ-Phthaliminobuttersäure wird mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt und letzteres mittels Aluminiumchlorids mit Benzol kondensiert. Das entstandene γ-Phthaliminobutyrophenon $C_8H_4O_2 = N-CH_2-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$ wird durch Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Druckrohr gespalten.

Piperidin,  (Fehling, V, 613; Th. Wert-

heim, A. 70, 63), *sehr scharf brennend*, bei großer Verdünnung stark bitter.

Coniin, *d,2-Propylpiperidin*, $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{cases} \text{NH}$ (Fehling, II, 786), *scharf brennend, tabaksartig*.

Vinyldiacetonamin, $\text{HO}-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{cases} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$ (W. Heintz, A. 189, 221), *eigentümlich brennend*.

Benzaldiacetonamin, $\text{HO}-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{cases} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$ (W. Heintz, A. 193, 63), *geschmacklos*.

Piperazin, Hexahydropyrazin, $\text{NH} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{cases} \text{NH}$ (W. Sternberg, Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 208; Darst. Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 60 547, Kl. 12, 14. September 1890), *bitter*. Aus Dinitro- oder Polynitrophenylpiperazin durch Destillation mit Alkalilaugen.

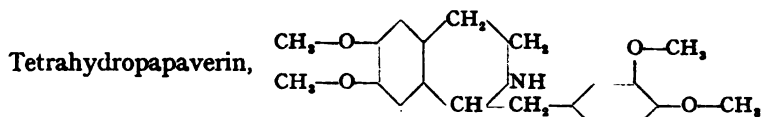
α -2,5-Dimethylpiperazin, $\text{NH} \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{cases} \text{NH}$ (C. Stoehr, J. pr. N. F. 47, 494), *nicht laugenhaft, sondern schwach bitter, nicht unangenehm*. Dimethylpyrazin wird mit Natrium und Alkohol reduziert.

Obigen Geschmack haben die Piperazine ganz allgemein. Stöhr beschreibt mit seinen Mitarbeitern noch folgende:

β -Dimethylpiperazin J. pr. N. F. 55, 53;
 α - und β -2,5-Dimethyl-3-äthylpiperazin, J. pr. N. F. 47, 519; 55, 69, 76;
 α - und β -Trimethylpiperazin, J. pr. N. F. 55, 62 und 67;
 α - und β -Tetramethylpiperazin, J. pr. N. F. 55, 74.

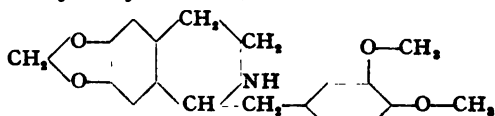
Thallin, 6-Methoxytetrahydrochinolin, 

(Hager, II, 1032; Darst. Zd. H. Skraup, M. 6, 767). Das Sulfat $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ schmeckt säuerlich-salzig und zugleich schwach bitter und etwas gewürzhaft. Man reduziert p-Chinanisol mit überschüssigem Zinn und Salzsäure.

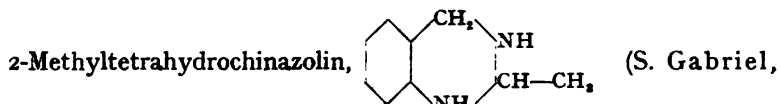


(G. Goldschmiedt, M. 7, 495, 498). Chlorhydrat $C_{20}H_{25}O_4N \cdot HCl + 3H_2O$ schmeckt sehr bitter, das saure Sulfat $C_{20}H_{24}O_4N \cdot H_2SO_4$ anfangs säuerlich, dann sehr bitter. Papaverin wird mit Zinn und Salzsäure reduziert.

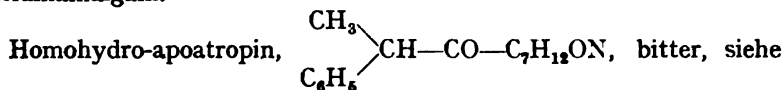
Veratryl-norhydrohydrastinin,



(A. Pictet und A. Gams, B. 44, 2481, 2483), intensiv bitter. Man kondensiert Homopiperonylamin mit Homoveratrumsäurechlorid zu Homoveratroyl-homopiperonylamin, erhält aus diesem mittels Phosphorsäureanhydrid 1-Veratryl-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydroisochinolin und reduziert dieses mit Zinn und Salzsäure.

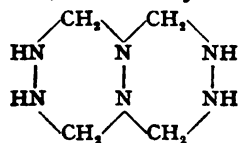


B. 36, 812), bitter. Man reduziert 2-Methyldihydrochinazolin mit Natriumamalgam.



S. 458.

Tetraformal-trisazin, Bis-hexahydrotetrazin

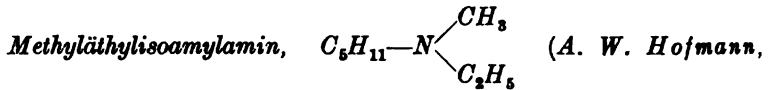


(K. A. Hofmann und D. Storm, B. 45, 1726), süß. Man läßt unter Eiskühlung 50 ccm Formalin (ca. 35proz.) zu 50 ccm Hydrazinhydrat langsam zulaufen und nach 1 Stunde noch weitere 30 ccm. Man läßt 1-2 Tage stehen. Man löst 25 g Trioxymethylen in 35 ccm Hydrazinhydrat unter anfänglicher Kühlung. Dann erwärmt man 4 Stunden auf dem Wasserbade.

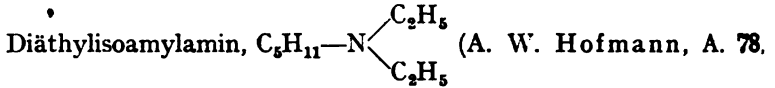
3. Tertiäre Basen.

a) Mit Stickstoff in offener Kette.

Trimethylamin-alaun, $(CH_3)_3NH \cdot Al(SO_4)_3 + 12H_2O$ (M. Reckenschuß, A. 83, 344), süßlich *zusammenziehend*. Man mischt wässrige Lösungen von Aluminium- und Trimethylaminsulfat.



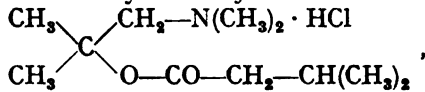
A. 78, 285), *angenehm aromatisch*.



282), *eigentümlich, nicht unangenehm*, etwas bitter. Man destilliert Amyltriäthylammonhydrat.

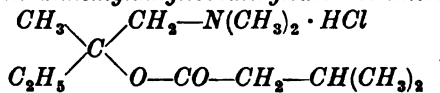
Trihexylamin, Tricapronylamin, $(C_6H_{13})_3N$ (Th. Petersen und A. Gößmann, A. 101, 310; T. Petersen, A. 102, 312), *laugenhaft aromatisch; eigentümlich aromatisch, später kratzend*.

Dimethylamino-trimethylisovalerylcaminol-chlorhydrat,



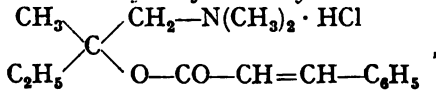
bitter und frisch, siehe S. 453.

Dimethylamino-dimethyläthylisovalerylcaminol-chlorhydrat,



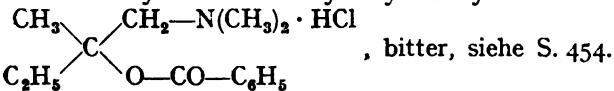
frisch und schwach anästhesierend, siehe S. 454.

Dimethylamino-dimethyläthylcinnamylcaminol-chlorhydrat,

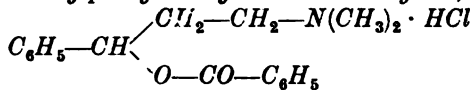


sehr bitter und stark anästhesierend, siehe S. 454.

Dimethylamino-dimethyläthylbenzoylcaminol-chlorhydrat, Stovain

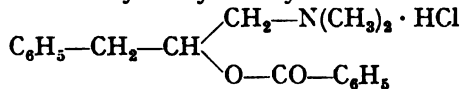


Dimethylamino-äthylphenylbenzoylcaminol-chlorhydrat,



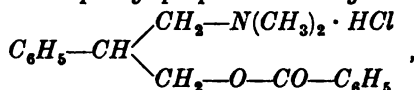
stark anästhesierend, siehe S. 454.

Dimethylamino-methylbenzylbenzoylcaminol-chlorhydrat,



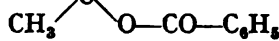
bitter, siehe S. 454.

3-Dimethylamino-2-phenyl-propanol-1-benzoylat-chlorhydrat,



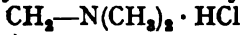
anästhesierend, siehe S. 454.

Dimethylamino-dimethylisoamyl-benzoylcarbinol-chlorhydrat,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$



bitter und frisch, S. 454.

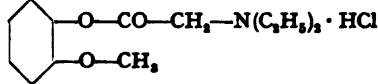
Tetramethyldiamino - dimethyläthylbenzoylcarbinol - chlorhydrat



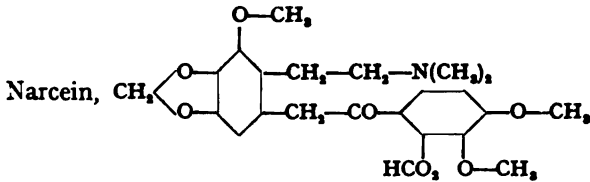
Alypin, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, bitter, siehe S. 456.



Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat, Guajasanol,



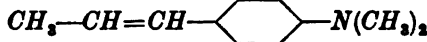
(A. Einhorn, München, D.R.P. 105 346, Kl. 12, 16. August 1898; A. Einhorn und H. Hütz, Ar. 240, 632), salzig-bitter. Aus Chloracetylguajacol und Diäthylamin.



Narcein, (Th. Ander-

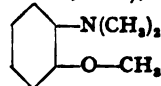
son, A. 86, 179), schwach bitter, dann styptisch. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Morphin-chlorhydrats.

1-Propenyl-4-dimethylaminobenzol,



(Fr. Sachs und L. Sachs, B. 38, 514), nicht charakteristisch.

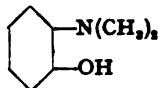
Dimethyl-o-anisidin,



(P. Griëß, B. 13, 248),

brennend beißend.

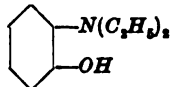
Dimethyl-o-aminophenol,



(P. Griëß, B. 13, 249),

erst beißend, dann bitter. Trimethylphenylammoniumchlorid wird destilliert.

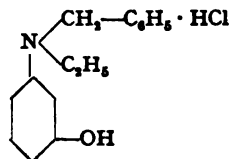
Diäthyl-o-aminophenol,



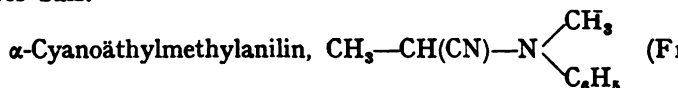
(M. Förster, J. pr.

N. F. 21, 367), pfefferartig gewürzhaft.

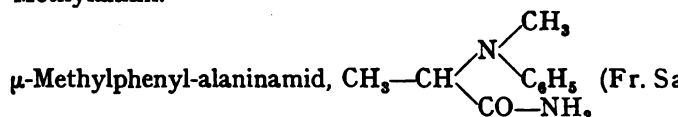
Benzyläthyl-m-aminophenol-chlorhydrat,



(C. Bülow und Th. Sprösser, B. **41**, 489; Ges. f. chem. Ind. D.R.P. 59 996, Kl. 22, 17. April 1891), äußerst bitter. Äthylsaures Natrium wird mit Benzylchlorid und Natronlauge erwärmt, benzylierte Sulfosäure als Natriumsalz isoliert und dieses mit Wasserhydrat verschmolzen. Reinigung des Phenols als Natrium-saures Salz.

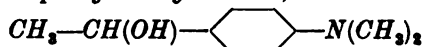


und M. Goldmann, B. **35**, 3325, 3336), bitter. Aus Milchsaure und Methylanilin.



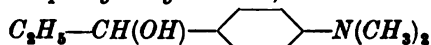
M. Goldmann, B. **35**, 3360), bitter.

4-Dimethylaminophenyl-methylcarbinol,



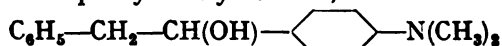
(Fr. Sachs und L. Sachs, B. **38**, 512), stechend.

4-Dimethylaminophenyl-äthylcarbinol,

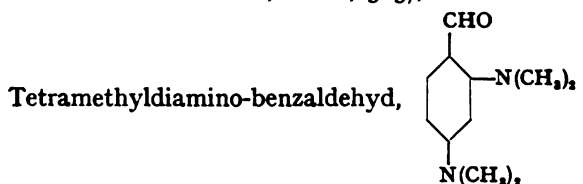


(Fr. Sachs und L. Sachs, B. **38**, 515), fade.

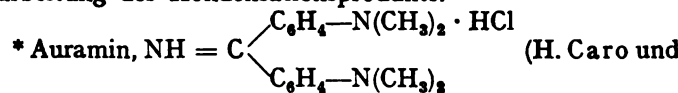
4-Dimethylaminophenyl-benzylcarbinol,



(Fr. Sachs und L. Sachs, B. **38**, 515), schwach bitter.



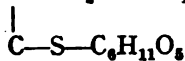
E. Appenzeller, B. **41**, 98), *beißend* bitter. Durch Einwirkung von Alloxan oder Chloral auf Tetramethyl-m-phenylendiamin und Verarbeiten des Kondensationsprodukts.



D.R.P. 29060, Kl. 22, 11. März 1884), bitter. Man erhitzt eine gleiche Teile Tetramethyldiaminobenzophenon, Salmiak und Citronensäure 4—5 Stunden auf 150—160°.

Diisoamyliden-diphenamin, $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ (H. Schiff, B. **3**, 350), bitter. Aus Anilin und Valeraldehyd.

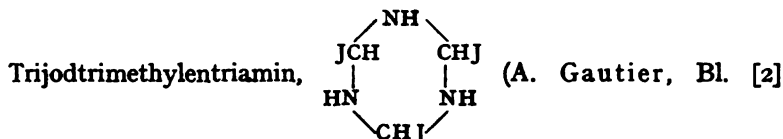
Konstitution nicht bekannt. Möglicherweise gehört die Verbindung schon in die folgende Rubrik.



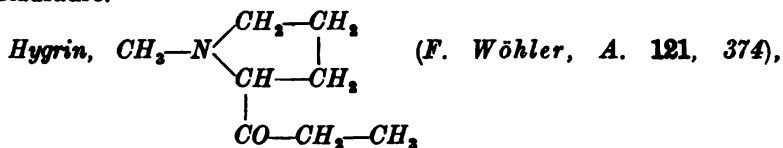
(J. Gadamer, Ar. 235, 83),

stark bitter, siehe S. 260.

b) Mit Stickstoff im Ringssystem.

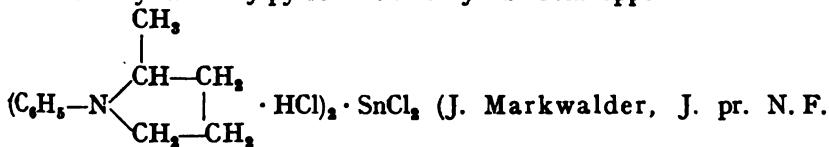


4, 88), salzig bitter, *durchaus nicht sauer*. „Frache et salée, puis légèrement amère, mais nullement acide.“ Man leitet Jodwasserstoffsäure in Blausäure.

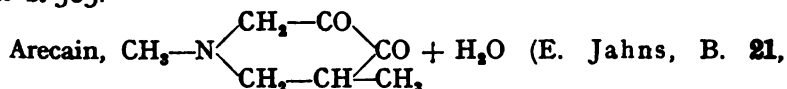
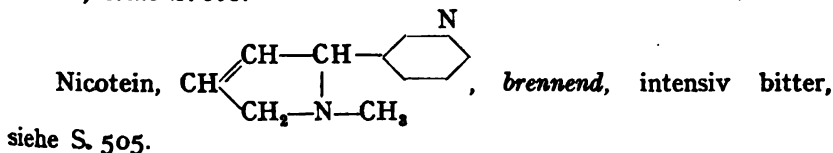
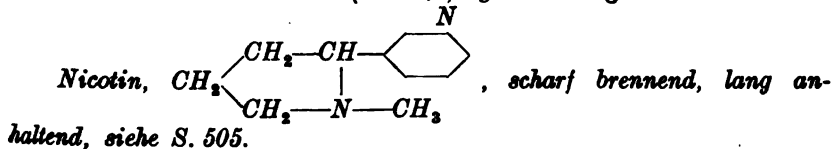


brennend scharf, nicht bitter.

n-Phenyl- α -methylpyrrolidin-chlorhydrat-Zinndoppelsalz

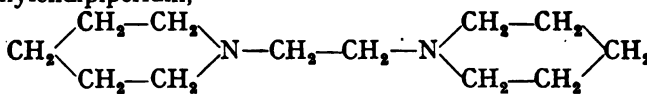


75, 353, 357), bitter und trocknend. Phenylaminopropylmethylketon
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
 wird mit Zinn und Salzsäure (d = 1,1) 15 Stunden gekocht.

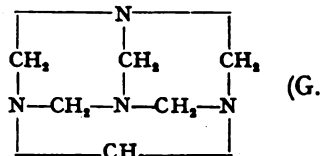


3407; Ar. 220, 669, 700), schwach salzig, wenig hervortretend. Darstellung aus Arecanüssen (Betelnüssen, Areca catechu).

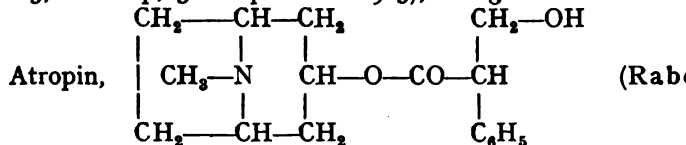
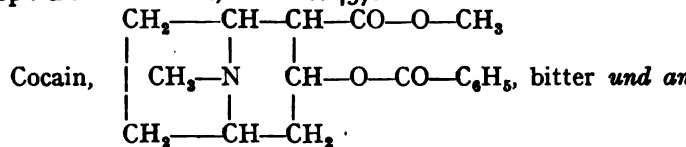
Äthylendipiperidin,

(J. W. Brühl, B. 4, 739). Bromhydrat: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2 \text{HBr}$
Base ätzend, aus 20 g Piperidin und 22 g Äthylenbromid.Diphenylpiperazin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (A. Mann, J. 1858, 353), geschmacklos.

Hexamethylentetramin,

J. pr. N. F. 56, 346), anfangs süß, später etwas bitter,
deutliches Wärmegefühl auf der Zunge. Man dampft berechnete
Formaldehydlösung und Ammoniak unter öfterem Zusatz von
Ammoniak zur Trockne und wäscht die Krystalle mit Alkohol.

Bromhydrat: angenehm säuerlich.

Triborat, Borovertin (Aktienges. f. Anilinfabr., Berlin,
188 815, Kl. 12 p. 30. September 1905), salzig-bitter.A. ch. [3] 30, 381), *unangenehm* bitter, lang anhaltend. D.
Atropa Belladonna L., siehe S. 457.

rend, siehe S. 458.

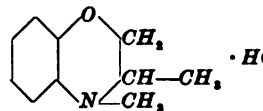
Benzoyl-linksekgoninbromäthylester,



bitter und anästhesierend, siehe S. 458.

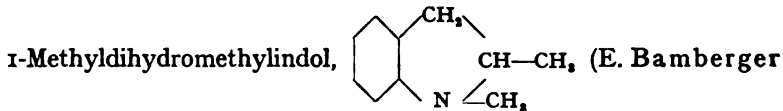
Benzoyl-linksekgoninpropylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$
und anästhesierend, siehe S. 458.Benzoyl-linksekgoninisobutylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$
und anästhesierend, siehe S. 458.

Dimethylphenmorpholin-chlorhydrat,



Stoermer und M. Franke, B. 31, 755), scharf.

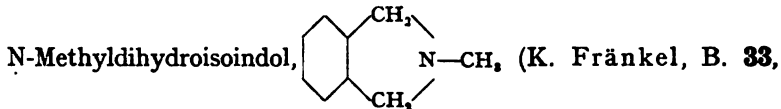
Die Verbindung ist ein völliges Analogon des S. 481 erwähnten Dimethyl-o-anisidins. Die chemische Analogie von Tetrahydronaphthalinen mit alkylierten Benzolderivaten, von Tetrahydrochinolinen mit alkylierten Anilinderivaten wurde bekanntlich von E. Bamberger in umfassenden Untersuchungen nachgewiesen (A. 257, 16). Das hier angeführte Beispiel gibt auf physiologischem Gebiet und an einem anderen Ringsystem einen neuen interessanten Beweis für die Richtigkeit der von Bamberger zuerst beobachteten Ähnlichkeiten; siehe auch S. 78, 320.



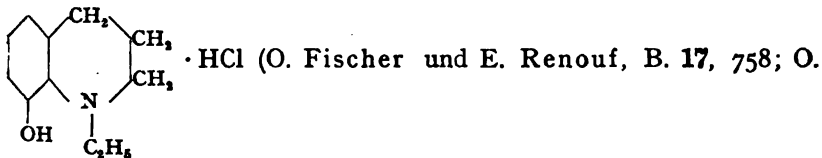
und H. Sternitzki, B. 26, 1294), bitter *und brennend*. Aus Dihydromethylindol und Methyljodid.



berger und H. Sternitzki, B. 26, 1294), bitter *und brennend*.



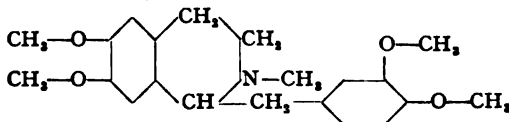
2815), bitter. Man destilliert Dimethyldihydroisindylumhydroxyd. Kairin A, 8-Oxy-tetrahydroäthylchinolin-chlorhydrat,



Fischer, B. 16, 715), *kühlend und salpeterähnlich*, hintennach bitter. 8-Oxytetrahydrochinolin wird mit Äthyljodid auf 50—60° erwärmt.

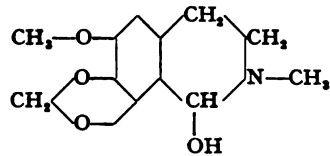
Laudanin, HO—C₁₇H₁₅(O—CH₃)₃N (O. Hesse, A. Spl. 8, 272; 153, 55). Salze schmecken ziemlich bitter; die Base ist *geschmacklos*. Wässriger Opiumextrakt wird mit Kalk oder Soda gefällt. Aus dem Filtrat wird Laudanin nebst anderen Basen durch Ausäthern gewonnen.

Laudanosin, N-Methyltetrahydropapaverin,



(O. Hesse, A. Spl. 8, 321), schwach bitter, Salze äußerst bitter. Wird aus Opium durch komplizierte Behandlung isoliert.

Kotarnin,

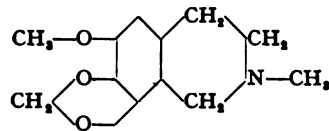


(F. Wöhler, A

Th. Anderson, A. **86**, 187; G. H. Beckett und C. R. A. V. Soc. **28**, 575), sehr bitter. Man trägt in eine kochende Lösung 2 Teilen Narkotin in 30 Teilen Wasser und 3 Teilen Schwefel 3 Teile Braunstein von 60% ein. Nach einigen Stunden filtriert, neutralisiert mit Kalk, macht dann mit Soda alkalisch und fällt Kotarnin durch konz. Natronlauge.

Konstitution siehe Beilstein, Erg. III, S. 679.

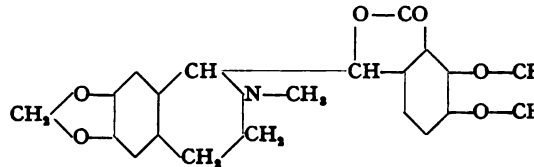
Hydrokotarnin,



(O. Hesse,

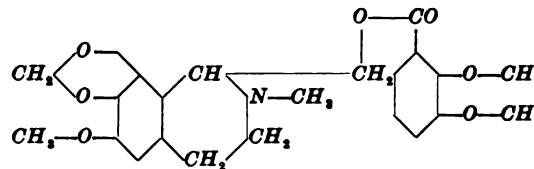
8, 326), schwach bitter, *später scharf und andauernd brennend* Opium. Durch Reduktion von Kotarnin.

Hydrastin,



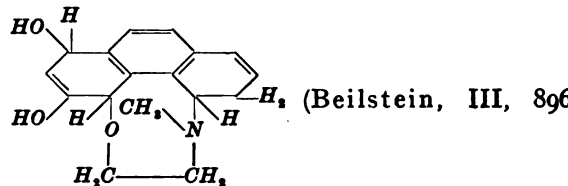
Perrins, J. **1862**, 381; F. Mahla, J. **1863**, 455), Salze *scharf und bitter*. Die Wurzel von *Hydrastis canadensis* wird bei 100° mit essigsaurem wässrigem Wasser extrahiert. Der Auszug wird verdunstet und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Filtrat mit Ammoniak

Narkotin,



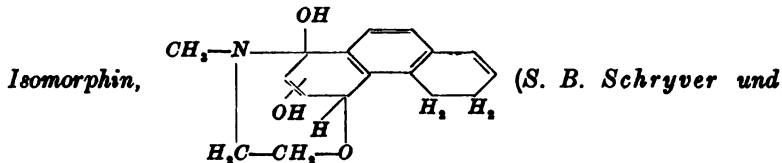
ling, IV, 678), *geschmacklos*.

Morphin,



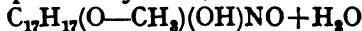
(Beilstein, III, 896

ling, IV, 523, 526), anhaltend bitter; Salze intensiv bitter; Darstellung aus Opium.



Fr. H Lees, Soc. 77, 1035), frei von jedem bitteren Geschmack. Man kocht Bromomorphid ca. 1 Stunde mit der 10fachen Menge Wasser am Rückflußkühler, entfärbt mit Tierkohle, dampft das Filtrat ab und zerlegt das Bromhydrat mit Soda.

Kodein, Morphinmethylether,



(Fehling, II, 760; Beilstein, Erg. III, 671), schwach bitter. Darstellung aus Opium oder synthetisch durch Methylierung von Morphin.

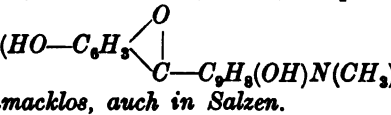
Dionin, Morphinäthyläther-chlorhydrat,



(E. Merck, Ar. 237, 219), etwas bitter. Morphin wird äthyliert.

Peronin, Morphinbenzyläther, $C_{17}H_{17}(O-CH_2-C_6H_5)(OH)NO$

(E. Merck, Ar. 237, 219; D.R.P. 91 813, Kl. 12, 9. April 1896), brennend.

Pseudomorphin,  (O. Hesse, A. 141, 87, 89), geschmacklos, auch in Salzen.

Bromomorphid, $C_{17}H_{19}O_2NBr$ (S. B. Schryver und Fr. H. Lees, Soc. 77, 1032), intensiv bitter, brechreizend. Man erhitzt 20 g Morphin mit 20 g Phosphorpentabromid und 80 g Chloroform 4—5 Stunden auf dem Wasserbade.

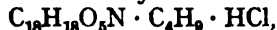
2-Oxychinolinmorphinäther, $C_9H_8N-O-C_{17}H_{19}O_2N$ (P. Cohn, M. 19, 107). Die Salze schmecken bitter. Man trägt wasserfreies Morphin in fast siedendes 2-Chlorchinolin ein. Siehe S. 510.

Morphincarbonsäuremethylester-chlorhydrat, $C_{18}H_{18}O_5N \cdot CH_3 \cdot HCl$,

Morphincarbonsäureäthylester-chlorhydrat, $C_{18}H_{18}O_5N \cdot C_2H_5 \cdot HCl$,

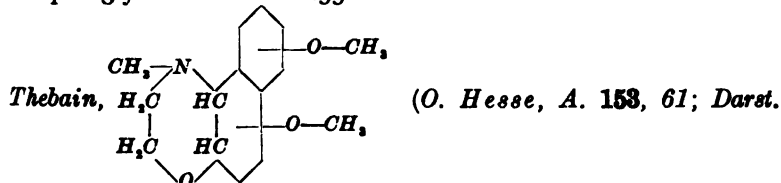
Morphincarbonsäurepropylester-chlorhydrat, $C_{18}H_{18}O_5N \cdot C_3H_7 \cdot HCl$,

Morphincarbonsäureisobutylester-chlorhydrat,



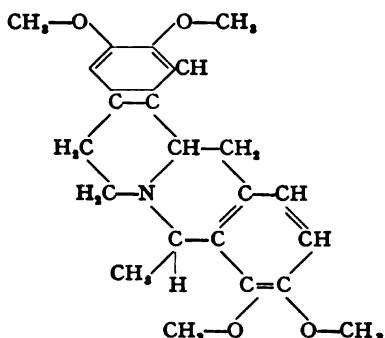
(R. Otto und A. Holst, Ar. 229, 620; E. Merck, Ar. 237, 211), bitter. Man schüttelt Morphinalkalilösung mit Chlorkohlensäureester und Benzol usw.

Morphinglykosid siehe S. 255.



Th. Anderson, 86, 184), geschmacklos.

Akt. Corydalin,



(H. Wi

137, 274, 281; Darst. M. Freund und W. Josephi, A. 277
geschmacklos, in alkoholischer oder saurer Lösung bitter. Aus
 Knollen von *Corydalis cava* L. (*Bulbocapnus cavus* Bernh.).

Isocorydalin (inakt. *Corydalin*), $C_{22}H_{27}O_4N$ (W. H. Mar
 Ar. 236, 224), *geschmacklos*. *Dehydrocorydalin-jodhydrat* wird
 schwefelsaurer Lösung mit Zink reduziert.

4. Schiffische Basen.

Die Darstellung ist die denkbar einfachste. Man mischt
 Aldehyd oder das Keton mit dem Amin, ev. unter Zusatz eines
 Katalysators. Manchmal ist Erwärmen nötig.

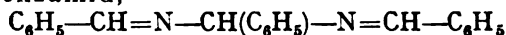
Schiffische Basen schmecken bitter. Nur Hydrobenzamid
 in geschmolzenem Zustand süßlichen Geschmack, während das
 Acetamid bitter schmeckt.

Besonders beachtenswert ist die Vernichtung des Süßes
 durch die Zuckerarten durch die Einwirkung der Amine, von denen
 allerdings nur Vertreter der aromatischen Reihe angewandt
 werden. Der Einfluß der 5 Hydroxylgruppen auf den Geschmack ist d
 aromatische Amin unterdrückt worden. In schärfster Weis
 scheiden sich diese Schiffischen Basen von den süßschme
 basischen Zuckerarten, welche früher (S. 240) besprochen wur
 letzteren ist die Aminogruppe ein Wesensbestandteil des M
 dem sie nicht ohne eingreifendste Prozesse entzogen werden ka
 Unterschied von den Schiffischen Basen, in denen das Ami
 durch verdünnte Säure glatt abspaltbar ist.

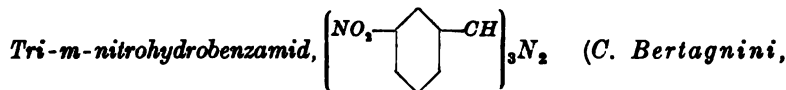
Wenn der Zucker mit einem aromatischen Amin zu einer
 Verbindung zusammentritt (*Chinoxalin* oder *Benzimidazol*, siehe S. 4
 630 ff. so erhält gleichfalls der Bittergeschmack die Oberhand.

Hydrobenzamid, $CH_5-CH=N-CH(CH_3)-N=CH-CH_5$
 (H. Schiff, A. Spl. 6, 1), intensiv bitter. Man läßt Aldehyd m
 schüssigem alkoholischen Ammoniak 5–6 Monate stehen u
 dunstet dann die Lösung an der Luft.

Hydrobenzamid,



(A. Laurent, A. **21**, 131), „geschmacklos, nur der Geschmack der Auflösung erinnert an den der gerösteten Mandeln“. Bei 110° geschmolzen von süßlichem Geschmack. Man schüttelt Benzaldehyd mit Ammoniakwasser.



A. **79**, 274), geschmacklos.

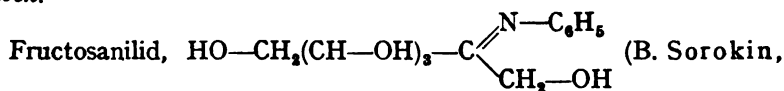
Glykosanilid, $\text{HO---CH}_2(\text{CH---OH})_4\text{---CH=N---C}_6\text{H}_5$ (B. Sorokin, J. pr. N. F. **37**, 291; W. v. Miller, J. Plöchl und R. Strauß, B. **27**, 1287), bitter. Man löst 10 g Glykose und 26 g Anilin in 150 ccm 98proz. heißem Alkohol, destilliert auf 75 ccm ab und versetzt mit 2—3 Teilen Äther.

Glykos-*p*-toluidid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5=\text{N---C}_7\text{H}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (B. Sorokin, J. pr. N. F. **37**, 307), bitter. Man erwärmt 10 g Glykose und 20 g *p*-Toluidin mit 15 ccm Alkohol, dunstet ab und versetzt mit Äther.

Glykos-*p*-phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_2\text{H}_5$ (Darst. W. H. Claus und A. Rée, Clayton, D.R.P. 97736, Kl. 12q, 25. September 1897), bitter. Aus Glykose und *p*-Phenetidin in bekannter Weise.

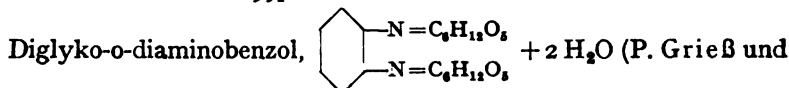
Galaktoseanilid, $\text{HO---CH}_2(\text{CH---OH})_4\text{---CH=N---C}_6\text{H}_5$ (B. Sorokin, J. pr. N. F. **37**, 291; W. v. Miller, J. Plöchl und R. Strauß, B. **27**, 1287), bitter. Aus Galaktose und Anilin.

Von Galaktosephenetidid (D.R.P. 97736) wird kein Geschmack angegeben.



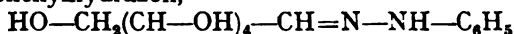
J. pr. N. F. **37**, 291, 307; W. v. Miller, J. Plöchl und R. Strauß, B. **27**, 1287), bitter.

Maltoseanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}=\text{N---C}_6\text{H}_5$ (B. Sorokin, J. pr. N. F., **37**, 306), „schmeckt gleich den Glykosaniliden bitter“. Man erwärmt Anilin und Maltose mit 99proz. Alkohol.



G. Harrow, B. **20**, 2205), sehr bitter. Man mischt wässrige Lösungen der Komponenten, entfärbt mit Tierkohle und dampft ein. Dann versetzt man mit starkem Alkohol.

Glykosephenylhydrazon,



(E. Fischer, B. **20**, 824), stark bitter. Eine Lösung von 2 Teilen Glykose und einem Teil Wasser wird mit 2 Teilen Phenylhydrazin versetzt. Nach 2 Tagen äthert man aus und kristallisiert den Rückstand aus Alkoholäther um.



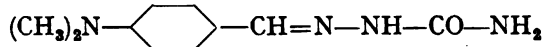
(Riedels Mentor, 1904, 114), säuerlich.

Die Geschmacksqualität ist völlig unerklärlich dürfte irrtümlich angegeben sein.



(Schmidt, II, 1135; Darst. I. Roos, Frankfurt a. M., D.R.P. Kl. 12, 28. Juli 1891), geschmacklos.

4-Dimethylaminobenzal-semicarbazid,



(Fr. Sachs und L. Sachs, B. 38, 525), salzig. Zu einer Lösung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in wenig Alkohol gibt man Semicarbazid und eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumacetat.

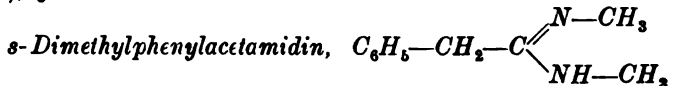
Von dem analogen Diäthylaminobenzalsemicarbazid wird kein Geschmack angegeben.

5. Imidoäther und Amidine.

Allyliminokohlensäurediphenylester, $C_2H_5-N=C(O-C_6H_5)_2$, (Chem. Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. Baden, D.R.P. 230 827, Kl. 12 q, 17. Juni 1909), geschmacklos.

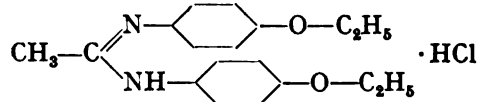
Phenyliminokohlensäurediphenylester, $C_6H_5-N=C(O-C_6H_5)_2$, (Chem. Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. Baden, D.R.P. 230 827, Kl. 12 q, 17. Juni 1909), geschmacklos.

Triphenylisoharnstoff, $C_6H_5-O-C(=N-C_6H_5)(NH-C_6H_5)$, (Chem. Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. Baden, D.R.P. 230 827, Kl. 12 q, 1909), geschmacklos.

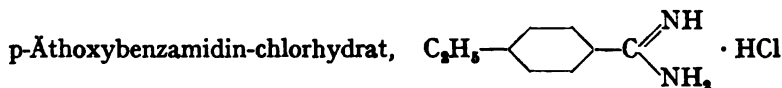


(G. Lückenbach, B. 17, 1426), stark laugenhaft.

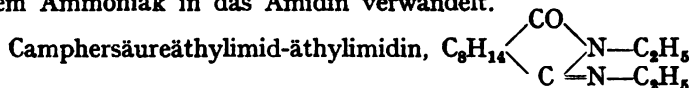
Holocain-chlorhydrat, Di-p-phenetyläthylenamidin,



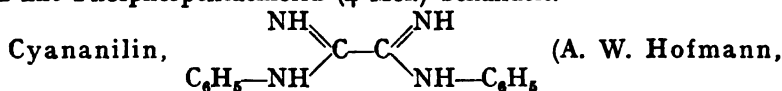
(G. Gutmann, Dtsch. med. Wochenschr. 1897, 165; Darst. E. T. D.R.P. 79 868, Kl. 12, 16. März 1894; D.R.P. 80 568, Kl. 12, 20. Juni 1894), schwach bitterlich, anästhesierend. Man erhitzt Phenetidid mit Chlorhydrat oder behandelt das Gemisch mit Phosphorhalogenverbindungen.



(A. Pinner und P. Eberhardt, B. **23**, 2954), bitter. p-Äthoxybenzonnitril wird mit alkoholischer Salzsäure in den Iminoäther, dieser mit alkoholischem Ammoniak in das Amidin verwandelt.



(O. Wallach, A. **214**, 242), *tonisch* bitter. Camphersaures Äthylamin wird mit Phosphorpentachlorid (4 Mol.) behandelt.



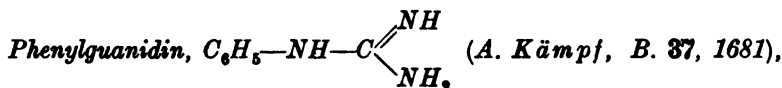
Chlorhydrat stark süß, Base *geschmacklos*. Man leitet Cyangas in eine Lösung von Anilin in 5—6 Teilen Weingeist. Das Chlorhydrat fällt aus, wenn man die Base in heißer verdünnter Salzsäure löst und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt.

Der Geschmack des Salzes ist sehr auffallend.

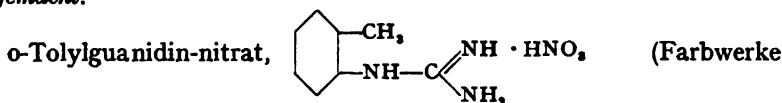
Von analog zusammengesetzten Verbindungen, Cyan-o- und p-anisidin und Cyan-p-phenetidin (W. Mewes, J. pr. N. F. **61**, 463, 465, 466) wird leider kein Geschmack angegeben.

Phenyl- und Naphthylbenzglykocyamin siehe S. 622, 623.

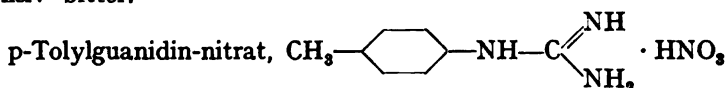
6. Guanidine.



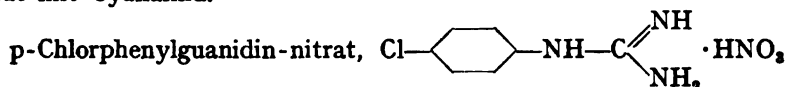
scharf laugenartig. Man kocht Anilin-chlorhydrat mit Cyanamid 4—5 Stunden in eitelalkoholischer Lösung. Die Base wird mit Silberoxyd freigemacht.



vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 172 979, Kl. 12 p, 9. Dezember 1904; Darst. conf. A. Kämpf, B. **37**, 1681), intensiv bitter.

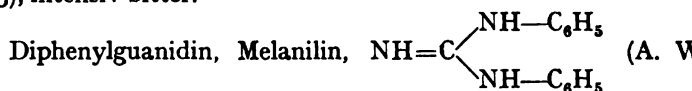


(A. Kämpf, B. **37**, 1683), intensiv bitter. Man kondensiert p-Toluidin-nitrat mit Cyanamid.

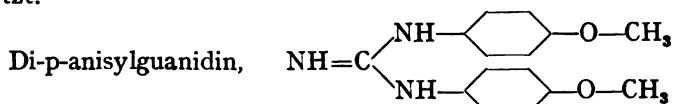


(Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.,

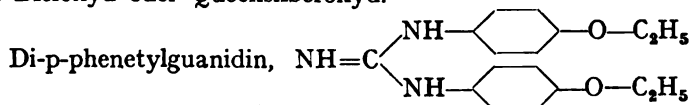
D.R.P. 172 979, Kl. 12 p, 9. Dezember 1904; Darst. A. Kämpf (1683), intensiv bitter.



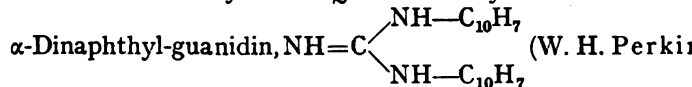
mann, A. **66**, 136; B. Rathke, B. **12**, 772), *anhaltend* bitter intensiv bitter. Thiocarbanilid wird bei Gegenwart von überschüssig konz. Kalilauge und Ammoniak mit Bleiglätte auf dem Wasserbad erhitzt.



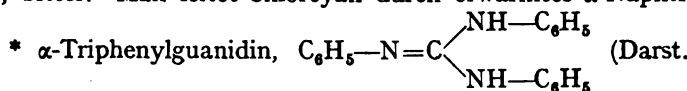
Fabr. J. D. Riedel, A.-G., Berlin, D.R.P. 68 706, Kl. 12, 14. März 1904), bitter. Man behandelt Di-p-anisylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd.



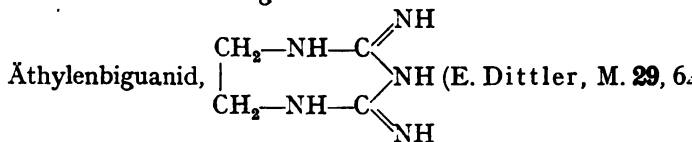
Fabrik J. D. Riedel A.-G., Berlin, D.R.P. 66 550, Kl. 12, 14. März 1904), bitter. Man behandelt Di-p-phenethylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd.



237), bitter. Man leitet Chlorcyan durch erwärmtes α -Naphthylcyanid

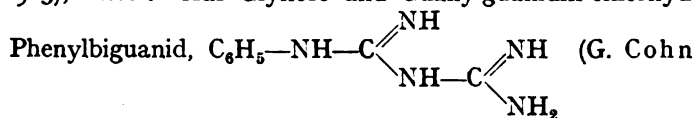


Hofmann, B. **2**, 458), bitter. Mol. Mengen Anilin und Thiocarbonylchlorid werden in heißer alkoholischer Lösung mit Bleioxyd versetzt. Das Filtrat wird mit Wasser gefällt.



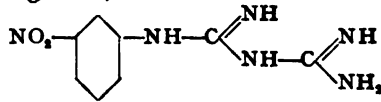
salzig. 5 g Dicyandiamid und 8 g Äthylendiamin-chlorhydrat auf 140–150° erhitzt. Man reinigt die Base über das Kupfer

Guanylguanidinglykose, $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}=\text{CH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2-\text{O}$ (L. Radlberger, Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **41**, 745ff.; II, 1963), bitter. Aus Glykose und Guanylguanidin-chlorhydrat

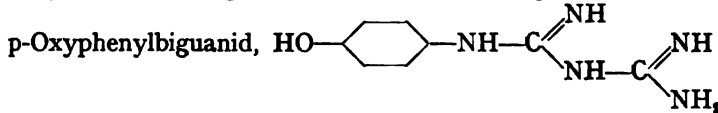


N. F. **84**, 396), *brennend*, etwas bitter. Man kocht 14 Teile Anilin-chlorhydrat, 8,4 Teile Dicyandiamid und 28 Teile Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Das abgeschiedene Salz wird mit Kalilauge zerlegt.

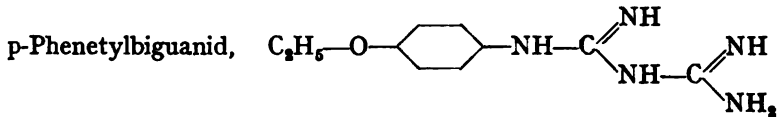
m-Nitrophenylbiguanid,



(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 397), bitter. Man kocht 15 g m-Nitranilin, 9 g Dicyandiamid, 11 g konz. Salzsäure und 50 g Wasser.

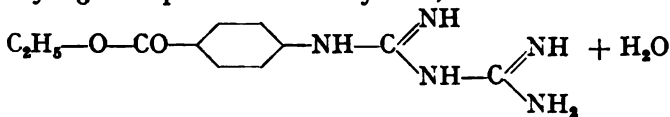


(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 398). Chlorhydrat: schwach bitter. Man kocht molekulare Mengen p-Aminophenol-chlorhydrat und Dicyandiamid mit Wasser.



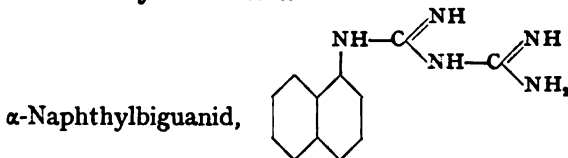
(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 400), bitter. Chlorhydrat: bitter. 87 g p-Phenetidin-chlorhydrat, 42 g Dicyandiamid und 200 g Wasser werden 3 Stunden lang gekocht.

Phenylbiguanid-p-carbonsäureäthylester,



(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 403), äußerst bitter. Aus p-Aminobenzoösäureäthylester-chlorhydrat und Dicyandiamid.

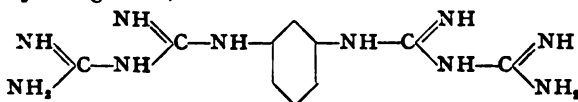
Orthoform „neu“ kondensiert sich mit Dicyandiamid zu einem geschmacklosen Biguanidderivat.



(G. Cohn,

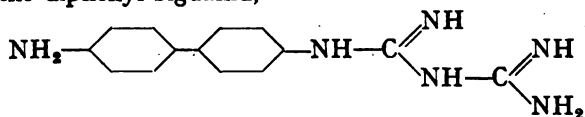
J. pr. N. F. **84**, 404), sehr bitter. Man kocht α -Naphthylamin-chlorhydrat mit Dicyandiamid und Wasser.

m-Phenylbiguanid,



(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 405), bitter. Aus m-Phenylendiamin-chlorhydrat mit Dicyandiamid.

p-Amino-diphenyl-biguanid,



(G. Cohn, J. pr. N. F. **84**, 406), bitter. Aus Benzidin und diamid.

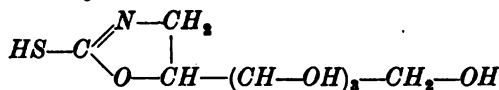
7. Oxazole, Thiazole usw.

a) Oxazole.



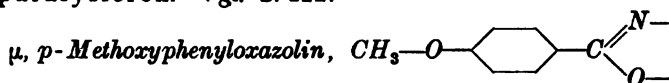
(L. Maquenne und E. Roux, C. r. **134**, 1589), geschmacklos. Aus Kohlenstoff und Aminopropandiol $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$

2-Mercapto-5-butyltetrol-oxazolin,

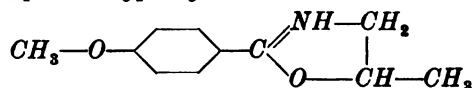


(L. Maquenne und E. Roux, C. r. **134**, 1591), geschmacklos. Aus Schwefelkohlenstoff und Glucamin.

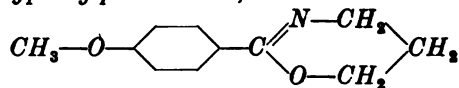
Die Verbindung ist in Wasser löslich. Umso mehr ist der Mangel eines Geschmacks. Der Bittergeschmack der SH-Gruppe scheint den Süßgeschmack der Hydroxylgruppen zu paralysieren. Vgl. S. 122.



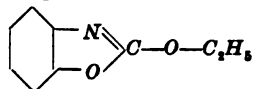
(P. Rehländer, B. **27**, 2156). Chlorhydrat schmeckt beißend. β -Methyl- μ , p-methoxyphenyloxazolin,



(P. Rehländer, B. **27**, 2156). Chlorhydrat schmeckt beißend. μ , p-Methoxyphenylpentoxazolin,



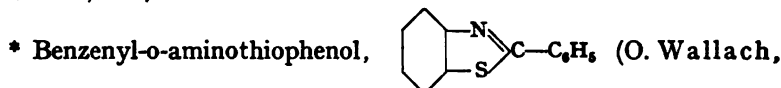
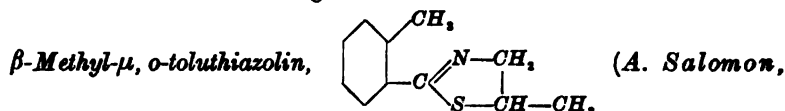
(P. Rehländer, B. **27**, 2156). Chlorhydrat schmeckt beißend. Athoxymethenyl-o-aminophenol,



(T. Sandmeyer, B. **19**, 2655) brennend.

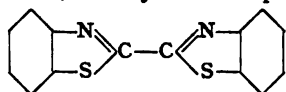
b) Thiazole.

Die Benzthiazole entsprechen chemisch und physiologisch den Chinolinen und schmecken gleich diesen bitter.



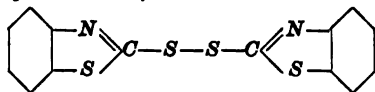
(A. W. Hofmann, B. 20, 1789) bitter. „Bemerkenswert ist der intensiv bittere Geschmack, welchen die alkoholische Lösung — — — besitzt; man erinnert sich, daß auch der Diphenylsulfoharnstoff ganz auffallend bitter schmeckt.“ o-Aminothiophenol wird mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff 12—15 Stunden gekocht.

Hofmann hielt die Substanz anfänglich für CS (NH—C₆H₄—SH)₂, Oxal-o-aminothiophenol, Oxalyl-o-aminophenylmercaptan,



(A. W. Hofmann, B. 13, 1226). „Alkoholische Lösungen, wie verdünnt immer, zeigen einen intensiv bitteren Geschmack.“ 5 Teile Acetanilid und 3 Teile Schwefel werden längere Zeit gekocht.

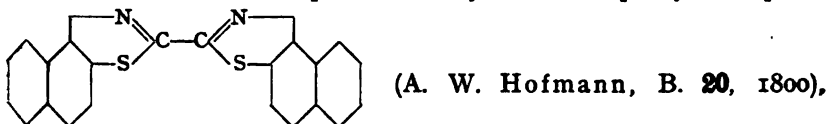
o-Carbamidothiophenoldisulfid,



(A. W. Hofmann, B. 20, 1791), nicht bitter.

Substanz dürfte gleich der folgenden in alkoholischer Lösung bitter schmecken.

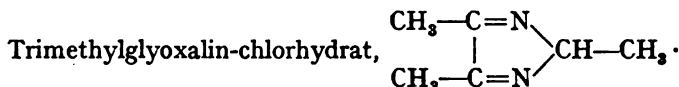
Oxal-o-aminothio- α -naphthol, Oxalylamino- α -naphthylmercaptan,



in alkoholischer Lösung bitter. Man erhitzt α -Acetnaphthalid mit Schwefel.

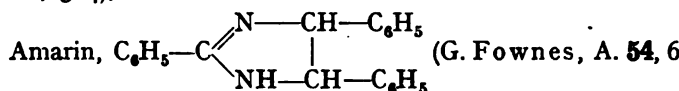
8. Ringsysteme mit der Gruppe $\begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$.

a) Glyoxaline.

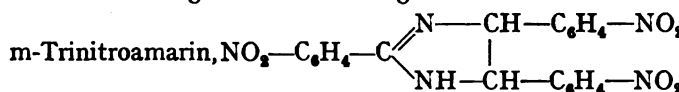


Fittig, C. Daimler und H. Keller, A. **249**, 206), bitter. Die Wirkung von Ammoniakwasser auf Butandion.

Äthylpropylglyoxalin, Oxalpropylin, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ (O. V. A. **214**, 314), *brennend und bitter*.

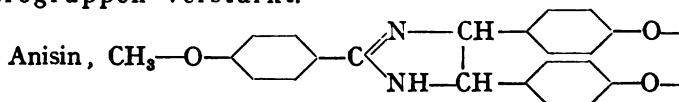


R. Bahrmann, J. pr. N. F. **27**, 296). Die Substanz „hat keinen Geschmack, trotz der starken Bitterkeit ihrer Salze, welche geringer als die der Chinaalkaloide ist“. Man erhitzt Hydrolyse 3—4 Stdn. lang auf 100° , löst die Schmelze in heißem Alkohol, neutralisiert mit Salzsäure. Das abgeschiedene Chlorhydrat aus der alkoholischen Lösung mit Ammoniak gefällt.

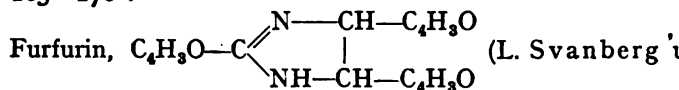


Bertagnini, A. **79**, 277). „Die alkoholische Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack, welcher auf Zusatz eines Tropfens Säure noch bitterer wird.“ Trinitrohydrobenzamid wird erhitzt.

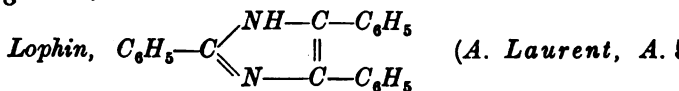
Der bittere Geschmack des Amarins wird durch die Nitrogruppen verstärkt.



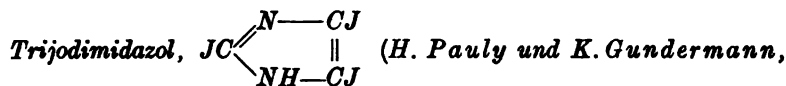
Bertagnini, A. **88**, 128), bitter. Man erhitzt Anishydramid auf $165-170^\circ$.



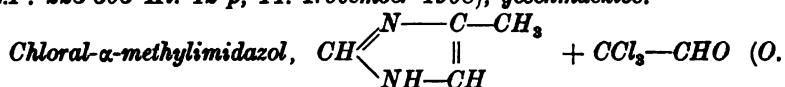
Bergstrand, J. pr. **66**, 230; J. Bödeker d. j., A. **71**, 63. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ schmeckt sauer und bitter; $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ und $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_3$ *scharf* und bitter; Perchlorat $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ *unlöslich* und salzig-bitter.



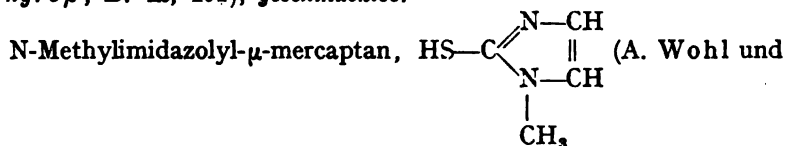
geschmacklos.



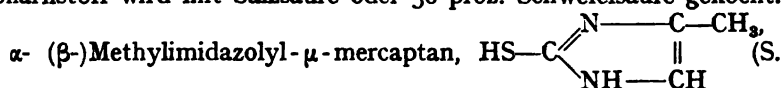
D.R.P. 223 303 Kl. 12 p, 14. November 1908), geschmacklos.



Gerngroß, B. 42, 401), geschmacklos.

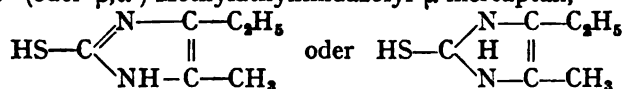


W. Marckwald, B. 22, 1355), scharf und bitter. Methylacetalylthioharnstoff wird mit Salzsäure oder 30 proz. Schwefelsäure gekocht.



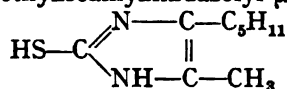
Gabriel und G. Pinkus, B. 26, 2203), anhaltend und intensiv bitter. Man kocht eine Lösung von 5 gr Aminoaceton-chlorhydrat und 5 gr Rhodankalium in 15 gr Wasser 2 Stunden lang.

α, β - (oder β, α -) Methyläthylimidazolyl- μ -mercaptan,



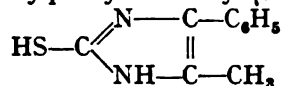
(S. Gabriel und Th. Posner, B. 27, 1038), intensiv bitter. Man dampft eine wässrige Lösung von 3-Amino-2-pentanon-chlorhydrat und Rhodankalium ein.

α, β - (oder β, α -) Methylisoamylimidazolyl- μ -mercaptan,



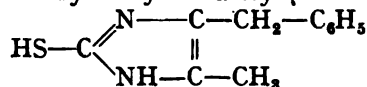
(L. Behr-Bregowski, B. 30, 1516), intensiv bitter. Aus Amino-methylhexylketon-chlorhydrat und Rhodankalium.

α, β - (oder β, α -) Methylphenylimidazolyl- μ -mercaptan,



(L. Behr-Bregowski, B. 30, 1522), sehr bitter. Aus Aminophenyl-äthylketon-chlorhydrat und Rhodankalium.

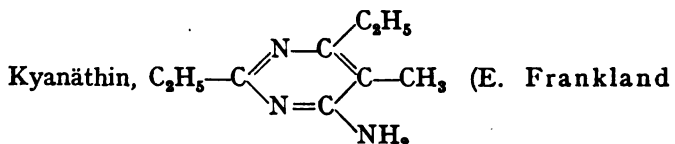
α, β - (oder β, α -) Methylbenzylimidazolyl- μ -mercaptan,



(A. Sonn, B. 40, 4668), bitter. Aus Benzylaminoaceton-chlorhydrat und Rhodankalium.

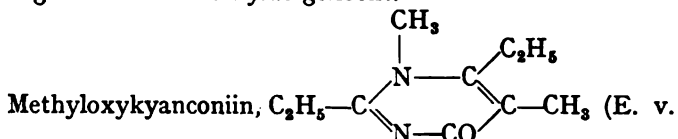
Imidazolylsäuren siehe S. 625, 630.

b) Pyrimidine.



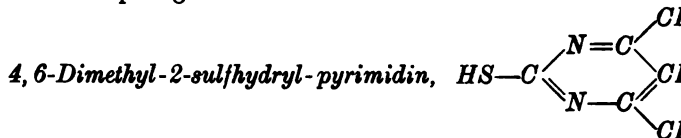
Kolbe, A. **65**, 284), *fast ganz geschmacklos*. „Die Salze des äthins haben durchgehends einen bitterlichen *herben* Geschmack. Durch Einwirkung von Natrium auf Propionitril.

Methoxykyanäthin, $C_9H_{14}N_2-O-CH_3 + H_2O$ (C. Rieß, N. F. **30**, 153), *bitter und brennend*. Bromkyanäthin wird mit überschüssigem Natriummethylat gekocht.



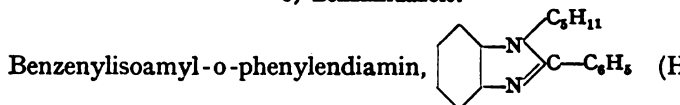
J. pr. N. F. **26**, 348), *intensiv bitter*. Man erhitzt 1 Teil Oxykyanconiin mit $2\frac{1}{2}$ Teilen Methyljodid auf 150° .

Dioxykyanconiinäthyläther, $C_9H_{12}N_2(OH)(O-C_2H_5)$ (C. Rieß, J. pr. N. F. **30**, 150), *bitter und brennend*. Man behandelt Äthoxykyanconiin mit salpetriger Säure.

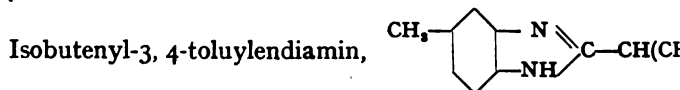


Angerstein, B. **34**, 3962), *brennend*.

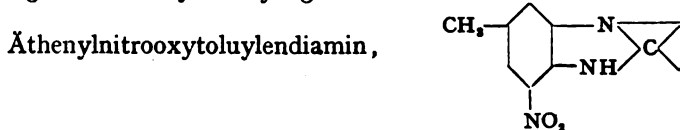
c) Benzimidazole.



ner, A. **210**, 349). Das Jodhydrat $C_{18}H_{20}N_2 \cdot HJ$ schmeckt sehr bitter. Man erhitzt Benzenylisoamyl-o-phenylendiamin mit Isoamyljodid auf 180° .

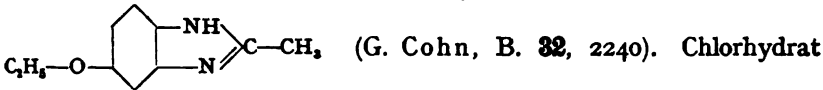


Hinsberg, B. **20**, 1589), *intensiv bitter*. Eine verdünnte Lösung von Toluylendiamin wird mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd geschüttelt.



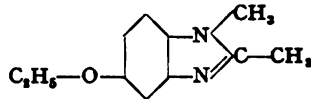
Bankiewicz, B. 21, 2404), schwach bitter. Dinitro-p-acettoluid wird mit einer ungenügenden Menge alkoholischen Schwefelammons behandelt.

Äthoxy-äthenyl-o-phenylendiamin, μ -Methyl-äthoxybenzimidazol,



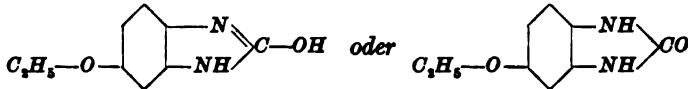
schmeckt bitter. p-Äthoxy-o-phenylendiamin wird mit Eisessig und Natriumacetat gekocht.

N-Methyl-äthoxy-äthenyl-o-phenylendiamin,

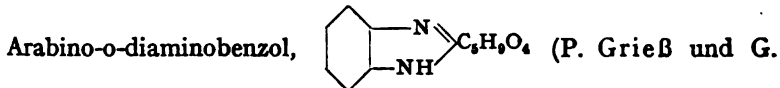


(G. Cohn, B. 32, 2240), etwas bitter. Man erhitzt Äthoxy-äthenyl-o-phenylendiamin einige Stunden mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100°.

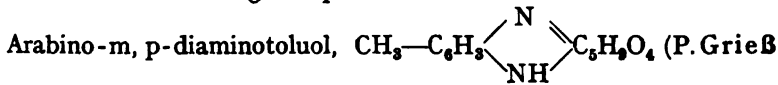
Äthoxybenzimidazol, p-Äthoxy-o-phenylharnstoff,



(G. Cohn, B. 22, 2240), geschmacklos.

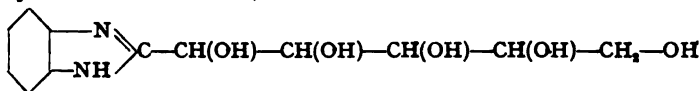


Harrow, B. 20, 3111), schwach bitter. Neutrale oder mit Essigsäure angesäuerte Lösungen von (1 Mol.) Base und (2 Mol.) Arabinose werden oftmals mit Wasser eingedampft.



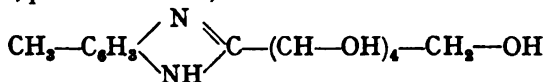
und G. Harrow, B. 20, 3114), schwach bitter.

Glyko-o-diaminobenzol,



(P. Grieb und G. Harrow, B. 20, 2208; conf. O. Hinsberg und Fr. Funcke, B. 26, 3093), schwach bitter. Aus Glykose und o-Phenylendiamin.

Glyko-m, p-diaminotoluol,



(P. Grieb und G. Harrow, B. 20, 2209), schwach bitter. Aus Glykose und essigsäurem Toluylendiamin.

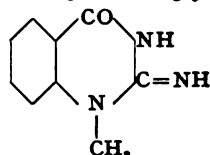
H. 61, 35), bitter-salzig. Aus Cyanamid und α -Methylaminsäure.

Die zugehörige Aminosäure (Homokreatin) ist ebenfalls bitter.

Isokreatinin, $C_4H_7ON_3$ (J. E. Thesen, H. 24, 4), ziemlich bitter mit unangenehmem Nachgeschmack. Aus Fischmehl vom K. Konstitution nicht bekannt.

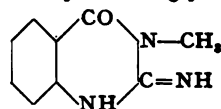
b) Benzkreatinigruppe.

α , o-Benzkreatinin, α -Methyl-o-benzglykocyamidin,



(P. Grieß, B. 13, 978), sehr schwach bitter. Aus o-Benzglykocyanamidin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung.

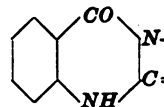
β , o-Benzkreatinin, β -Methyl-o-benzglykocyamidin,



(P. Grieß, B. 13, 978), sehr schwach bitter. Man erhitzt

cyanaminobenzoyl mit wässriger aminlösung auf 100°.

Phenylbiguanid-o-carbonsäureanhydrid,



(G. Cohn, J. pr. N. F., 84, 407), geschmacklos. Aus Anthranil-Dicyandiamid.

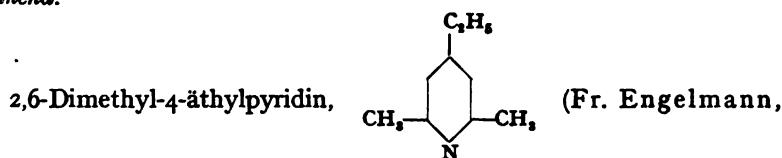
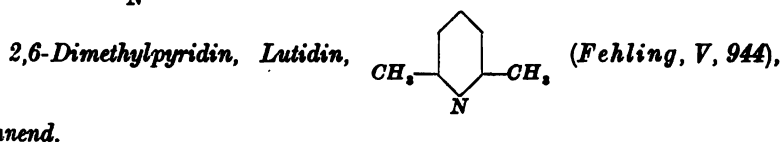
10. Pyridine, Chinoline, Isochinoline.

a) Pyridine.

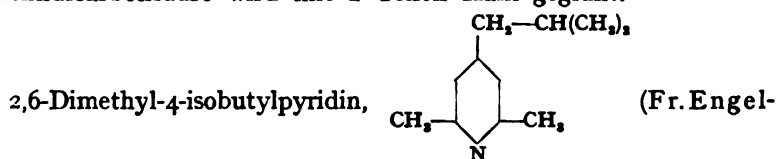
Bislang sind nur recht wenige Pyridinderivate auf ihren Eigenschaften untersucht worden. Es hat deshalb keinen Zweck, die Darstellungsmethoden ausführlich anzugeben. Wichtig und allgemein bekannt ist nur die Synthese von A. Hantzsch (A. 215, 8). Man kocht beispielsweise Aldehydammoniak mit Acetessigester zu Dihydrodicarbonsäureester, oxydiert diese Verbindung mit salpetriger Säure zu Kollidindicarbonsäureester, verseift diesen und destilliert die resultierende Säure mit Kalk.

Pyridinderivate schmecken bitter. Alleinige Ausnahme ist zurzeit 3,5-Dioxyppyridin (siehe unten), das seinen Geschmack den beiden Hydroxylgruppen verdankt. Die Analogie mit Resorcin, Dioxy-selenazol usw. ist augenfällig.

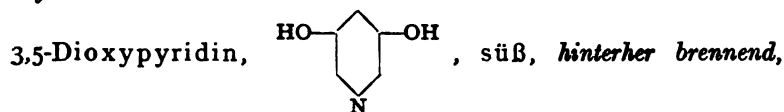
Es wäre sehr wichtig, den Geschmack von Methylpyridincarbonsäureestern und ihren Halogenderivaten kennen zu lernen. Denn diese Verbindungen wären, weil der Ersatz von $\text{CH}=\text{CH}$ durch S im Ring-system eine ganze Zahl chemischer und physiologischer Eigenschaften nicht berührt, Analoga der auf S. 460 besprochenen Methylthiazol-carbonsäureester.



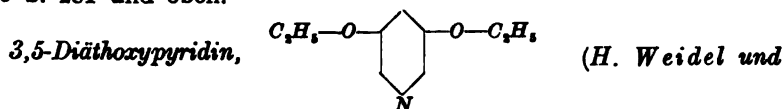
A. 231, 44), intensiv bitter. 1 Teil Kaliumsalz der entsprechenden Parvolindicarbonsäure wird mit 2 Teilen Kalk geglüht.



mann, A. 231, 65), sehr bitter. Das Kaliumsalz der entsprechenden Isobutyllutidindicarbonsäure wird mit Kalk destilliert.

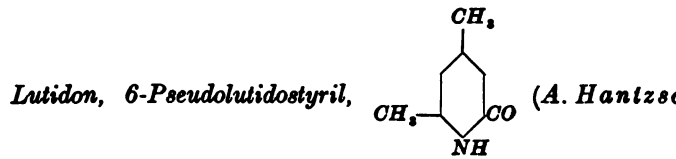


siehe S. 281 und oben.

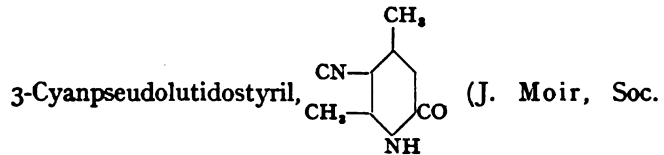
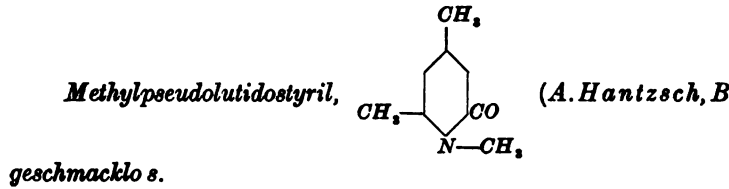


F. Blau, M. 6, 653), brennend.

Wie im Guajacol und Hydrochinon hat die Festlegung der Hydroxylgruppen die Vernichtung des Süßgeschmacks zur Folge. (Siehe S. 115.)

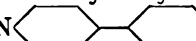


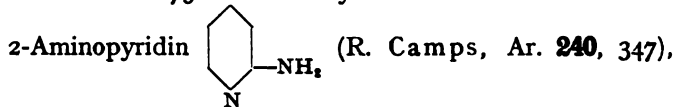
2906), ohne sonderlich charakteristischen Geschmack.



1-Methyl-3-cyan-4, 5, 6-trimethyl-2-pyridon, 

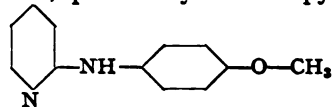
(L. Sabbatani, Atti R. Accad. Torino **34**, 14. Juni 1898, II, 528; Darst. I. Guareschi, Atti R. Accad. Torino, **34**, 13. Nov. 1898; C. **1899**, I, 290), zeigt auch in 100 facher Verdünnung einen bitteren, an Chinin und Bittersalz erinnernden Geschmack. Löst sich in Wasser. Löst sich in Alkohol. Löst sich in Äther. Löst sich in Chloroform. Löst sich in Benzol. Löst sich in Methylalkohol. Löst sich in Aceton. Löst sich in Dioxan. Löst sich in Natriumacetat. Löst sich in Natriumcarbonat. Löst sich in Natriumbicarbonat. Löst sich in Natriumchlorid. Löst sich in Natriumsulfat. Löst sich in Natriumnitrat. Löst sich in Natriumphosphat. Löst sich in Natriumacetat. Löst sich in Natriumcarbonat. Löst sich in Natriumbicarbonat. Löst sich in Natriumchlorid. Löst sich in Natriumsulfat. Löst sich in Natriumnitrat. Löst sich in Natriumphosphat.

4,4'-(γ)Bipyridyl, N  N (Th. Anderson, J. Chem. Soc. **1894**, 271, H. Weidel und M. Russo, M. **3**, 851, 855), bitter. Löst sich in Wasser. Löst sich in Alkohol. Löst sich in Äther. Löst sich in Chloroform. Löst sich in Benzol. Löst sich in Methylalkohol. Löst sich in Aceton. Löst sich in Dioxan. Löst sich in Natriumacetat. Löst sich in Natriumcarbonat. Löst sich in Natriumbicarbonat. Löst sich in Natriumchlorid. Löst sich in Natriumsulfat. Löst sich in Natriumnitrat. Löst sich in Natriumphosphat.

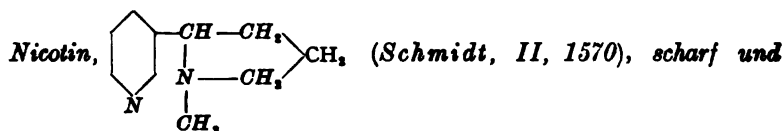


bitter und stark anästhesierend. Man läßt Brom und Alkalilauge einwirken. Löst sich in Wasser. Löst sich in Alkohol. Löst sich in Äther. Löst sich in Chloroform. Löst sich in Benzol. Löst sich in Methylalkohol. Löst sich in Aceton. Löst sich in Dioxan. Löst sich in Natriumacetat. Löst sich in Natriumcarbonat. Löst sich in Natriumbicarbonat. Löst sich in Natriumchlorid. Löst sich in Natriumsulfat. Löst sich in Natriumnitrat. Löst sich in Natriumphosphat.

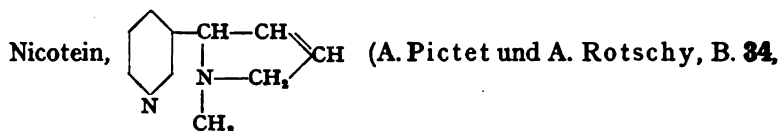
2-Pyridyl-p-anisidin, p-Methoxy-α-anilidopyridin,



(O. Fischer, B. **35**, 3674), bitter. 2-Chlorpyridin wird mit Wasser erhitzt.



brennend, langanhaltend. Aus Tabaksblättern (*Nicotiana Tabacum*).



700), brennend und intensiv bitter. Aus Tabaksblättern.

b) Chinoline.

Darstellung.

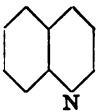
1. Verfahren von Zd. H. Skraup (M. 2, 141) und Chr. A. Kneuppel (B. 29, 703). Beispiel: Zur Gewinnung von Chinolin erhitzt man 144 Teile Nitrobenzol, 216 Teile Anilin, 600 Teile Glycerin ($d = 1,24$) und 600 Teile konz. Schwefelsäure bis zum Eintritt der heftigen Reaktion. Nach deren Ablauf erhält man das Gemisch noch einige Stunden in gelindem Sieden. Kneuppel wendet 76 Teile Arsensäure, 50 Teile Anilin, 155 Teile Glycerin und 145 Teile konz. Schwefelsäure an. Er erzielt durch die Benutzung des anorganischen Oxydationsmittels oftmals bessere Ausbeuten als Skraup. Unverändertes Anilin wird durch Diazotierung und Verkochen der Lösung zerstört. Beide Verfahren sind von allgemeiner Bedeutung.

2. Verfahren von O. Döbner und W. v. Miller (B. 16, 2465). Beispiel: Man erhält Chinaldin, wenn man 1 Teil Anilin mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Paraldehyd und 2 Teilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Auch dieses Verfahren gestattet die Gewinnung mannigfacher Derivate.

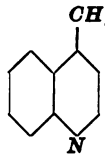
3. Verfahren von M. Conrad und L. Limpach (B. 20, 949). Man erhitzt β -Anilidocrotonsäureester auf 240° , um 4-Oxychinaldin zu erhalten.

Zahlreiche wichtige Methoden sind für unsere Zwecke von untergeordneter Bedeutung.

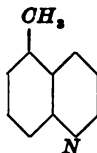
Die Chinolinverbindungen, zu denen auch die Chinaalkaloide gehören, **schmecken bitter**. Alleinige Ausnahmen bilden Trioxychinolin (S. 285) und 6-Äthoxy-5-nitrochinolin (S. 160, 507). In diesen beiden Substanzen wird die durch den tertiär-basischen Charakter bedingte Bitterkeit des Geschmacks durch Besonderheiten des Moleküls aufgehoben, im ersten Falle durch das Bündel der 3 Hydroxylgruppen, durch das die Substanz in Analogie mit dem süß schmeckenden Phloroglucin tritt, im letzteren Falle durch die Nitro- und Äthoxylgruppe, welche die Analogie der Verbindung mit dem süßen o-Nitranisol herstellen (siehe S. 160 und S. 161).

Chinolin,  (Fehling, II, 552; Ch. Gerhardt

279), bitter.

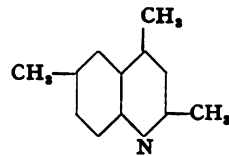
Lepidin, 4-Methylchinolin,  (H. Weidel, M.

brennend.

5-Methylchinolin,  (Z. v. Jakubowski, B. 4

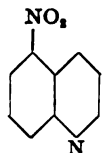
brennend.

2, 4, 6-Trimethylchinolin, 2, 4-Dimethyl-p-toluchinolin,

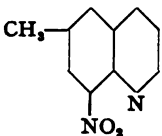


(W. Pfitzinger, J. pr. N. F. **38**, 40), schmeckt gleich den Salzen bitter. Man kondensiert Aceton mit Paraldehyd durch r Salzsäure und dann mit p-Toluidin.

Bz, Py-Tetramethylchinolin, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_3)_3$ (und P. Riehm, B. **19**, 1394). Salze schmecken intensiv bitter wird mit 1, 3, 4-Xylidin kondensiert.

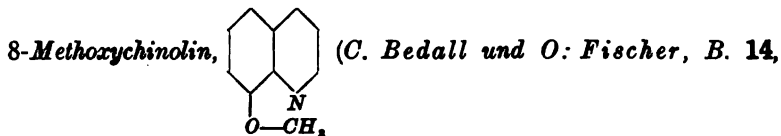
5-Nitrochinolin,  (H. Decker, J. pr. N. F. **63**, 57

m-Nitranilin wird mit Glycerin, Schwefelsäure und Arsensäure

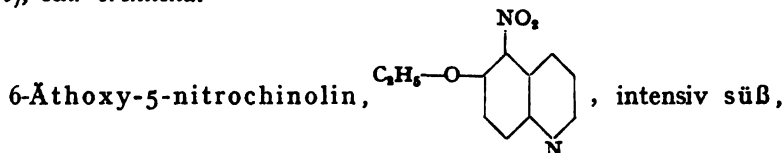
8-Nitro-6-methylchinolin,  (Darst. E. Noel

E. Trautmann, B. **23**, 3669), *geschmacklos*, in Alkohol 3-Nitro-p-toluidin wird skraupiert.

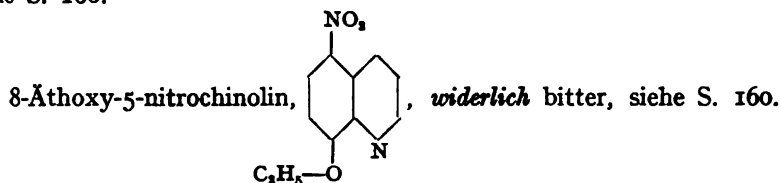
Chloral-chinaldin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (O. Gerngroß, B. *stark und unangenehm*.



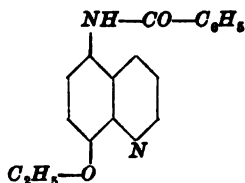
2570), sehr brennend.



siehe S. 160.

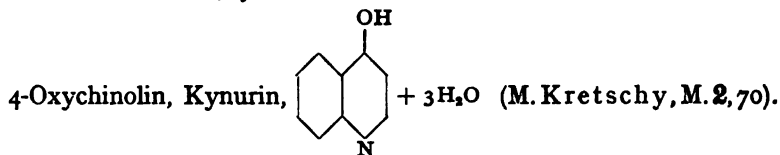


5-Benzoylamino-8-äthoxychinolin, Analgen,

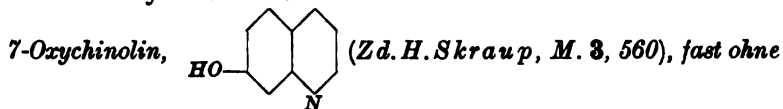


(G. N. Vis, J. pr. N. F. 48, 24), geschmacklos.

Die entsprechende Acetylverbindung (G. N. Vis, l. c.) besitzt Geschmack, jedenfalls bitteren.

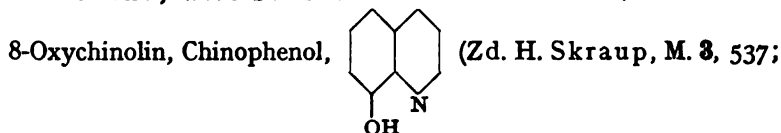


„Es schmeckt rein bitter wie Chinin, nur lange nicht so intensiv.“
Man schmilzt Kynurensäure.



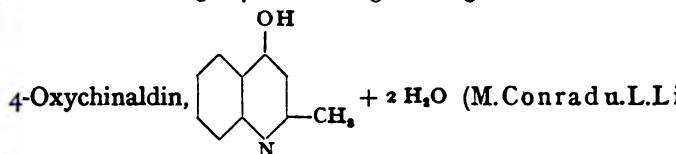
Geschmack.

Auffallend, weil Substanz wasserlöslich ist.

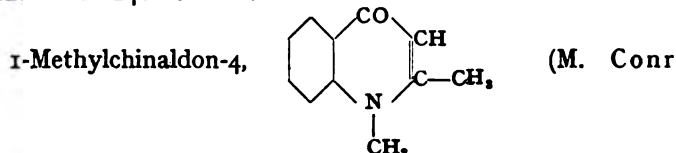


H. Weidel und A. Cobenzl, M. 1, 862), brennend (S.); bitter, hinterher

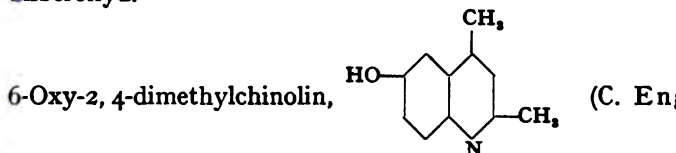
brennend (W. und C.). Ein Gemisch von 7 Teilen o-Nitrophenol, o-Aminophenol-chlorhydrat, 25 Teilen Glycerin und 20 Teilen Schwefelsäure wird 3—4 Stunden gelinde gekocht.



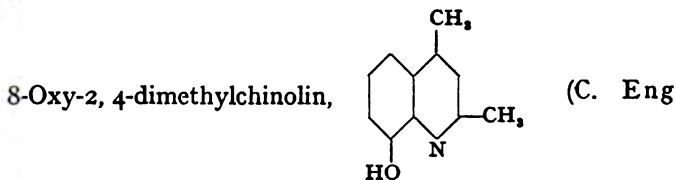
B. **20**, 949), intensiv bitter. β -Anilincrotonsäureester wird 10 Minuten auf 240° erhitzt.



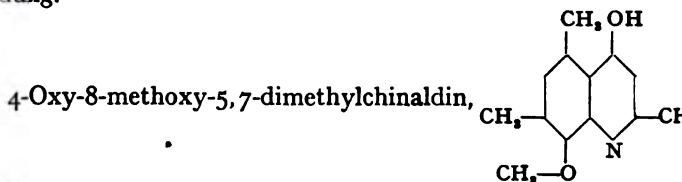
L. Limpach, B. **20**, 956), rein bitter. Aus 4-Oxychinaldinjodid mit Silberoxyd.



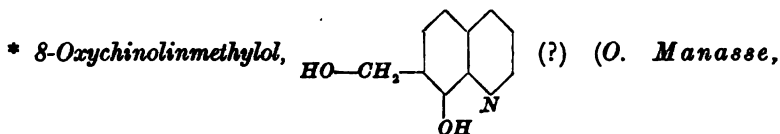
A. Bauer, B. **22**, 218), intensiv bitter. Man sättigt ein Gemisch von Aceton und Paraldehyd (je 1 Mol) mit trockenem Salzsäuregas, gibt nach 2—3 Tagen p-Aminophenol (2—3 Mol) gelöst in 100 ccm konz. Salzsäure hinzu und erhitzt 6 Stunden auf dem Wasserbad.



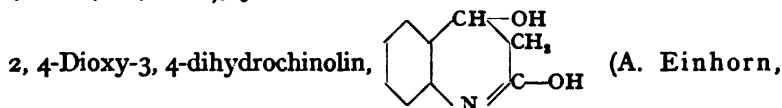
A. Bauer, B. **22**, 210), intensiv bitter. Darstellung analog der 8-Oxy-2, 4-dimethylchinolinbindung.



(W. R. Hodgkinson und L. Limpach, Soc. **63**, 108), *angenehm*. Ein Gemisch von Acetessigester und 5-Amino-1, 3, 4-xylenoläther wird nach einigen Tagen 2—3 Minuten in ein auf 200° erhitztes Chlorzinkbad getaucht.



B. 35, 3846; 27, 2412), geschmacklos.

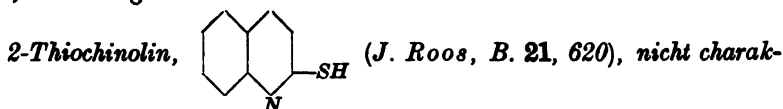


B. 17, 2011), bitter. o-Nitrophenyl-β-milchsäure wird mit Eisenvitriol und Ammoniak reduziert.

Nitrodioxychinolin, Chinolsäure, $C_9H_6(NO_2)O_2N$ (H. Weidel, A. 173, 91), schwach säuerlich, dann bitter. Man kocht Cinchonin mit Salpetersäure ($d = 1,4$).

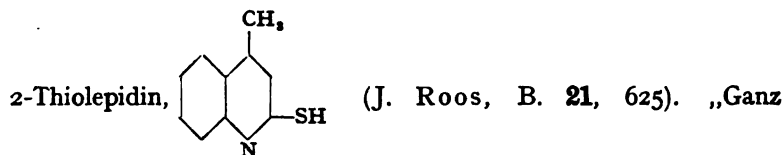
Trioxychinolin, $C_9H_7O_3N$, intensiv süß, siehe S. 285.

Analogon des Dioxypyridins, Dioxyselenazols, Resorcins, Phloroglucins.

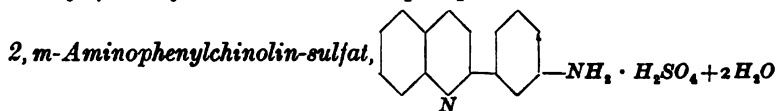


5 Teile Carbostyril werden mit 8 Teilen Phosphorpentasulfid auf 135—145° erhitzt. Man kocht das Reaktionsprodukt mit der doppelten Menge konz. Salzsäure aus und fällt die Lösung mit Wasser.

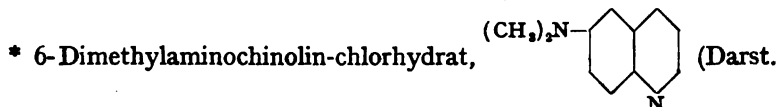
Der Mangel an Geschmack ist an sich und namentlich mit Hinblick auf die folgende Substanz auffallend.



auffallend bitterer Geschmack, der sich namentlich beim Sublimieren durch seine reizende Wirkung auf die Schleimhäute bemerkbar macht.“ Aus 2-Oxy-4-methylchinolin mit Phosphorpentasulfid.



(W. v. Miller und Fr. Kinkelin, B. 18, 1905), scharf wie Pfeffer.

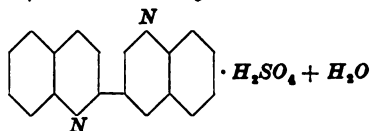


Chr. A. Kneuppel, B. 29, 706), bitter. 30 g p-Aminodimethylanilin,

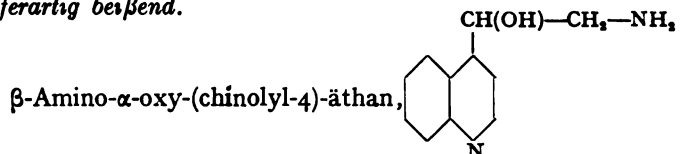
31,5 g Arsensäure, 60 g konz. Schwefelsäure und 70 g Glycerin
3 Stunden gelinde gekocht.

2-Oxychinolin-morphinäther, $C_9H_6N-O-C_{17}H_{18}O_2N$, Salz
siehe S. 487.

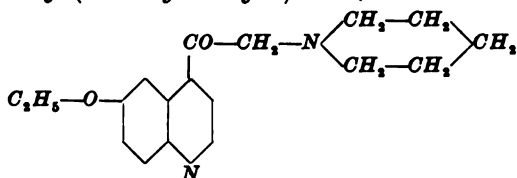
2,3'-Dichinolylsulfat, α -Bichinolylin,



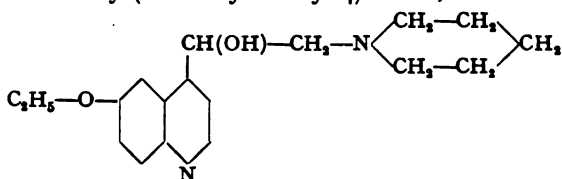
(H. Weidel, M. 2, 496; A. Einhorn und P. Sherman, A.
pfefferartig beißend.



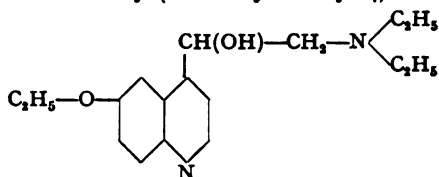
Kaufmann, M. Kunkler und H. Peyser, B. 46, 63), schwach
Piperidomethyl-(6-äthoxychinolyl-4)-keton,



(A. Kaufmann, B. 46, 1833), brennend, nach kurzer Zeit anästhetisch
 β -Piperido- α -oxy-(6-äthoxychinolyl-4)-äthan,



(A. Kaufmann, B. 46, 1835), bitter.
 β -Diäthylamino- α -oxy-(6-äthoxychinolyl-4)-äthan,



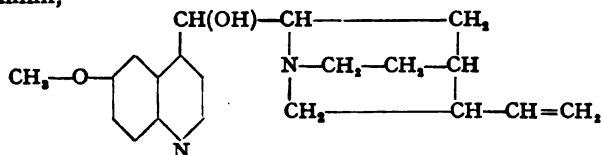
(A. Kaufmann, B. 46, 1836), bitter.

Opianylchinaldin, $C_{20}H_{17}O_4N$ (M. Nencki, B. 27, 197)
Chlorhydrat schmeckt bitter. Man erwärmt Opiansäure mit
und Zinkchlorid.

Chinaalkaloide, Abbauprodukte und Derivate.

(conf. Ezio Comanducci. D.e Konstitution der Chinaalkaloide, Stuttgart 1911, Ferdinand Enke.)

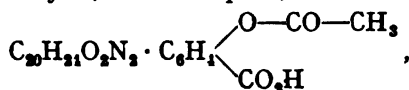
Chinin,



(Fehling, II, 539; F. A. Flückiger, J. 1885, 1082), gleich den Salzen intensiv bitter (noch 1: 50 000).

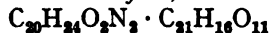
Chininformiat, Chinoforn, $C_{20}H_{21}O_2N_2 \cdot CH_2O_2$ (Piccinini, Boll. Chim. Farm. 45, 330), bitterer als das Sulfat.

Chininacetylsalicylat, Chinin-Aspirin,



(P. C. H. 44, 398; 45, 358), bitter.

Anhydromethylen-citro-disalicylat, Chinin-Novaspirin,

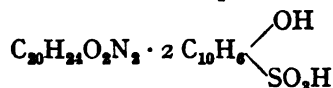


(Boll. Chim. Farm. 47, 219), bitter.

Guajacolsulfonat, Sulfogujacin, $C_{20}H_{21}O_2N_2 \cdot C_7H_7O_3-SO_3H$

(P. C. H. 44, 7), bitter.

β-Naphthol-α-monosulfonat, Chinaphthol,



(P. C. H. 37, 829), bitter.

Chinin-Saccharin, $C_{20}H_{21}O_2N_2 \cdot C_6H_4 \begin{cases} CO \\ SO_2 \\ NH \end{cases}$ (C. Fahlberg,

New-York und die Erben von A. List, Leipzig, D.R.P. 35 933, Kl. 12, 9. Dezember 1885), süß-bitter. Der Geschmack des Alkaloids tritt viel weniger hervor als im Sulfat oder Chlorhydrat.


Phosphorylchinin ($C_{20}H_{23}O_2N_2$)₃PO (Chininfabrik Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 115 920, Kl. 12 p, 27. Juli 1899), geschmacklos.


Acetylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O-CO-CH_3$ (Ch. Fabr. von Heyden, Radebeul, D.R.P. 134 370, Kl. 12 p, 24. August 1901), geschmacklos.


Die löslichen Salze der Acylchinine schmecken bitter.


Isovalerylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O-CO-C_4H_9$ (G. Wendt, Berlin, D.R.P. 83 530, Kl. 12, 17. April 1894), geschmacklos. Salicylat: geschmacklos.


Benzoylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O-CO-C_6H_5$ (Chininfabrik Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 128 116, Kl. 12 p, 15. September 1900), geschmacklos.

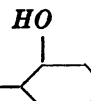
o-Nitrobenzoylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2$ —O—CO— (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 244 741, Kl. 12 p, 8. Oktober 1910), geschmacklos.

p-Nitrobenzoylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2$ —O—CO— (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 244 741, Kl. 12 p, 8. Oktober 1910), fast geschmacklos.

o-Aminobenzoylchinin-dichlorhydrat, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO— (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 244 741, Kl. 12 p, 8. Oktober 1910), fast geschmacklos, anästhesierend.

p-Aminobenzoylchinin-chlorhydrat,
 $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO— · HCl
 (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 244 741, Kl. 12 p, 8. Oktober 1910), fast geschmacklos.

Anisoylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO— (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 90 848, Kl. 12, 29. Oktober 1895), geschmacklos.


Salicylchinin, Salochinin, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO— (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 137 207, Kl. 12 p, 5. Juni 1901; Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., D.R.P. 128 116, Kl. 12 p, 25. September 1900; D.R.P. 131 723, Kl. 12 p, 11. September 1901), geschmacklos. Salicylat, Rheumatin: geschmacklos.


Cinnamylchinin, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO—CH=CH—C₆H₅ (Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 131 595, Kl. 12 p, 16. April 1901), geschmacklos.

Chininkohlensäurechlorid, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—COCl (Zimmer & Co., D.R.P. 90 848, Kl. 12, 29. Oktober 1895), nicht bitter.

Chininkohlensäureäthylester, Euchinin,
 $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO—O—C₂H₅
 (Zimmer & Co., D.R.P. 91 370, Kl. 12, 18. Dezember 1895), geschmacklos.

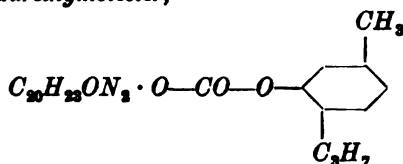
Chininkohlensäurephenylester, $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO—O—C₆H₅
 (Zimmer & Co., D.R.P. 117 095, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chininkohlensäure-*p*-nitrophenylester,
 $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO—O— (Zimmer & Co., D.R.P. 117 095, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chininkohlensäure-*p*-acetaminophenylester,
 $C_{20}H_{23}ON_2$ · O—CO—O—

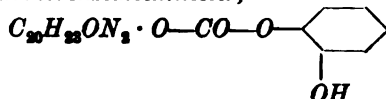
(Zimmer & Co., D.R.P. 117 095, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chininkohlensäurethymolester,



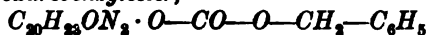
(Zimmer & Co., D.R.P. 117 095, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chininkohlensäurebrenzcatechinester,



(Zimmer & Co., D.R.P. 117 095, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Chininkohlensäurebenzylester,



(Zimmer & Co., D.R.P. 118 352, Kl. 12 p, 9. November 1899), geschmacklos.

Chinincarbonat, Aristochin $(C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O)_2CO$ (Zimmer & Co., D.R.P. 105 666, Kl. 12, 22. Juli 1898; D.R.P. 118 122, Kl. 12 p, 9. November 1899), geschmacklos.

Succinylchinin $(C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O-CO-CH_2)_2$ (Zimmer & Co., D.R.P. 128 116, Kl. 12 p, 25. September 1900), geschmacklos.

Diglykolsäurechininester $(C_{20}H_{23}ON_2 \cdot O-CO-CH_2)_2O$ (C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof, D.R.P. 237 450, Kl. 12 p, 26. Juni 1909), geschmacklos. Sulfat: geschmacklos.

Chininkohlensäureanilid, $C_{20}H_{23}ON \cdot O-CO-NH-C_6H_5$ (Zimmer & Co., D.R.P. 109 259, Kl. 12, 28. Februar 1899), geschmacklos; Nachgeschmack bitter.

Chininkohlensäurephenetidid,



(Zimmer & Co., D.R.P. 109 259, Kl. 12, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)O_2N_2$ (Ad. Claus und F. Mallmann, B. 14, 79), äußerst bitter. Man kocht das Jodür $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_2J$ mit Kalilauge oder Barytwasser.

Oxyhydrochinin, $C_{20}H_{26}O_3N_2$ (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., D.R.P. 152 174, Kl. 12 p, 26. November 1902), bitter; Chlorhydrat bitter. Man behandelt Chinin mit konz. Schwefelsäure.

Hydrochlorchinin-äthylcarbonat, $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl \cdot CO-O-C_2H_5$ (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 231 961, Kl. 12 p, 17. Januar 1904), geschmacklos.

Hydrobromchinin-äthylcarbonat, $C_{20}H_{24}O_2N_2Br \cdot CO-O-C_2H_5$
(Zimmer & Co., D.R.P. 231 961, Kl. 12 p, 17. Januar 1904), g
los.

Hydrobromchinin-salicylat, $C_{20}H_{21}O_2N_2Br \cdot CO-O-C_6H_4O$
(Zimmer & Co., D.R.P. 231 961, Kl. 12 p, 17. Januar 19
schmacklos.

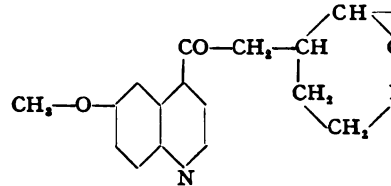
Hydrochlorisochinin-äthylcarbonat, $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl \cdot O-C_2H_5$
(Zimmer & Co., D.R.P. 231 961, Kl. 12 p, 17. Januar 1
schmacklos.

Cuprein-chinin, $C_{19}H_{23}ON_2 + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4 H_2O$ (O.
A. 225, 98, 102; 226, 242), in Alkohol intensiv bitter. Aus äqu
Mengen der beiden Alkaloide.

Apochinin, $C_{19}H_{23}O_2N_2 + 2 H_2O$ (O. Hesse, A. 205, 324
Man kocht Chinin-chlorhydrat mit Salzsäure.

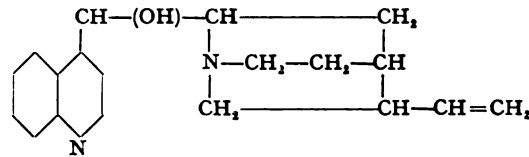
Chinidin, Conchinin, $HO-C_{20}H_{23}ON_2$ (Fehling, II, 7
Heijningen, A. 72, 302), sehr bitter. Darstellung aus Chin
namentlich aus *Cinchona pitayensis*.

Chinicin, Chinotoxin,



(Darst. W. v. Miller, G. Rhode und E. Fußnegger, B. 3
O. Hesse, A. 178, 244), bitter. 100 g Chinin, 200 g 50pro
säure und 1200 g Wasser werden 32—34 Stunden gekocht. M
aus, trocknet die ätherische Lösung mit Pottasche und dar
Filtrat ein.

Cinchonin,



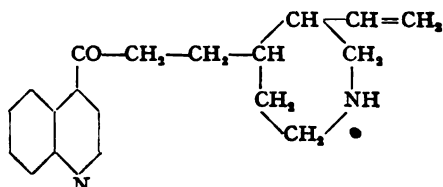
(O. Hesse, A. 122, 227; Fehling, II, 708), *anfangs gesch*
allmählich bitter werdend. Die Mutterlaugen von der Darstel
Chinins werden mit Natron gefällt. Der Niederschlag wird a
lichst wenig kochendem Alkohol umkrystallisiert. Reinigung
chonins über das Sulfat.

p-Aminophenylarseniat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot NH_2-C_6H_4-AsO_3$
ein. chem. Werke A.-G., Charlottenburg, D.R.P. 203 081,
24. April 1907), bitter.

Acetylcinchonin, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot CO-CH_3$ (P. Schützenberg
47, 235), brennend.

Benzoylcinchonin $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot CO-C_6H_5$ (P. Schütze
C. r. 47, 233) geschmacklos.

Cinchonicin, Cinchotoxin,



(W. v. Miller und G. Rode, B. **28**, 1064; O. Hesse, A. **178**, 255), bitter. 100 g Cinchonin, 200 g 50proz. Essigsäure und 1200 g Wasser werden 32—34 Stunden gekocht.

Apocinchonin, $C_{19}H_{23}ON_2$ (O. Hesse, A. **205**, 330; Darst. O. J. Hlavnička, M. **22**, 194), stark bitter. Man erwärmt Cinchonin vier Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure (Sdpt. 127⁰).

Cinchonidin, $C_{19}H_{21}ON_2$ (H. G. Leers, A. **82**, 147), nicht so bitter wie Chinin. Aus *Cinchona lancifolia*, *C. tucujensis* usw.

Leers gibt den Schmpt. 175⁰ des Chinidins an (statt 202,4⁰), beschreibt aber — auch in den Salzen — das Cinchonidin.

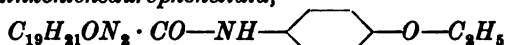
Salicylcinchonidin, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot CO-C_6H_4-OH$ (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 137207, Kl. 12 p, 5. Juni 1901), nicht bitter. Aus Salicylid und Cinchonidin.

Cinchonidincarbonat $(C_{19}H_{21}ON_2)_2CO$ (Zimmer & Co., D.R.P. 105 666, Kl. 12 p, 22. Juli 1898), geschmacklos.

Cinchonidinkohlensäurechlorid, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot COCl$ (Zimmer & Co., D.R.P. 93 698, Kl. 12 p, 4. August 1896), geschmacklos.

Cinchonidinkohlensäureäthylester, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot CO-O-C_2H_5$ (Zimmer & Co., D.R.P. 91 370, Kl. 12 p, 18. Dezember 1895), geschmacklos.

Cinchonidinkohlensäurephenetidid,



(Zimmer & Co., D.R.P. 109 259, Kl. 12 p, 28. Februar 1899), geschmacklos.

Hydrocinchonidin, $C_{19}H_{21}ON_2$ (O. Hesse, A. **214**, 1, 6). Salze schmecken äußerst bitter. Aus den Mutterlaugen von Homocinchonidin-sulfat.

Cinchonamin, $C_{19}H_{23}ON_2$ (O. Hesse, A. **225**, 218), in alkoholischer Lösung sehr bitter. Aus der Rinde von *Remijia Purdieana*. Reinigung über das Nitrat.

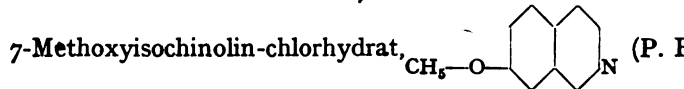
Äthylcinchotoxol, $C_{19}H_{23}N_2(OH)(C_2H_5)$ (E. Comanducci, C. **1909**, I, 1487), bitter. Aus Cinchotoxin und Äthylmagnesiumjodid.

Phenylcinchotoxol, $C_{19}H_{23}N_2(OH)(C_6H_5)$ (E. Comanducci, C. **1909**, I, 1487), bitter. Aus Cinchotoxin und Phenylmagnesiumbromid.

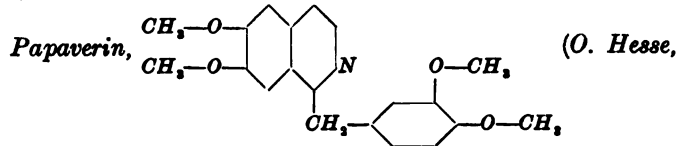
α -Naphthylcinchotoxol, $C_{19}H_{23}N_2(OH)(C_{10}H_7)$ (E. Comanducci, C. **1909**, I, 1487), bitter. Aus Cinchotoxin und α -Naphthylmagnesiumbromid.

c) Isochinoline.

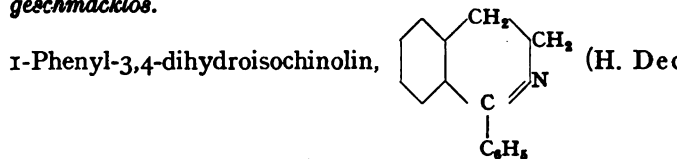
Isochinoline sind, soweit sie überhaupt Geschmack haben, bitter.



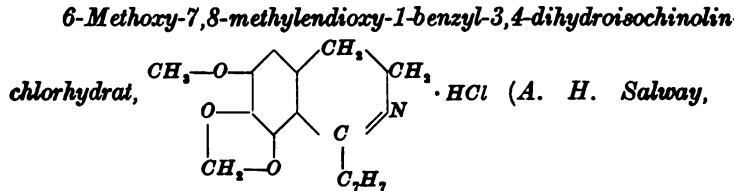
A. 286, 13), bitter, *die Zunge reizend*. Aus Methoxybenzaldehyd $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH(O-C}_2\text{H}_5)_2$ mit 76,5 proz. Säure.



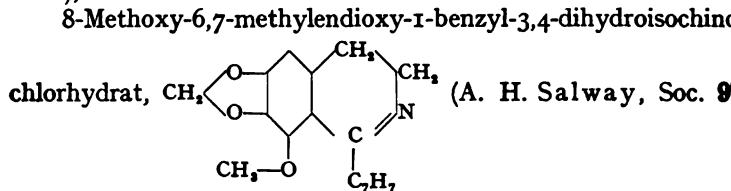
75), *geschmacklos*.



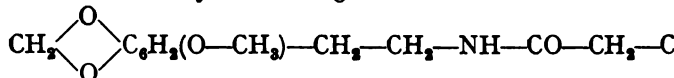
Kropp, H. Hoyer und P. Becker, A. 305, 308). Chlorhydrat *dann intensiv beißend, nicht bitter*. Aus Benzoylphenäthylamin innere Kondensation.



1208), *nicht bitter*.



bitter. β ,3-Methoxy-4,5-methylenedioxyphenylpropionsäure wird Amid in β ,3-Methoxy-4,5-methylenedioxyphenyläthylamin über dieses in die Phenacylverbindung



diese mit Phosphorsäureanhydrid in das obige Basengemisch. 1 der Chlorhydrate durch fraktionierte Krystallisation aus Eiter-Essigäther.

11. Pyrazole.

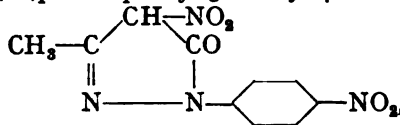
Literatur: G. Cohn, Tabellarische Übersicht der Pyrazol-derivate 1897, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

Darstellung. Durch Erhitzen von Acetessigester und Phenylhydrazin gewinnt man beispielsweise das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Aus diesem durch Methylierung das Antipyrin (Verfahren von L. Knorr, A. 238, 147; B. 17, 549, 2037). Die Stellung 4 des Pyrazolonrings ist Reagenzien besonders leicht zugänglich und kann durch alle möglichen Gruppen substituiert werden. So gewinnt man z. B. Nitrosoantipyrin und aus diesem Aminoantipyrin, die Muttersubstanz vieler anderer Körper (siehe S. 518).

Trotzdem zahllose Pyrazolderivate zum Zweck der therapeutischen Verwertbarkeit hergestellt worden sind, ist nur von relativ wenigen der Geschmack bekannt geworden. Diese gehören zumeist dem Antipyrintypus an.

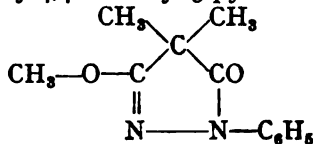
Pyrazolonderivate schmecken bitter.

Pikrolonsäure, 1,p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon,



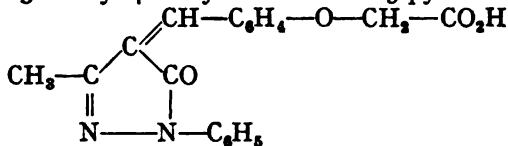
bitter; siehe S. 177.

1-Phenyl-3-methoxy-4,4-dimethyl-5-pyrazolon,



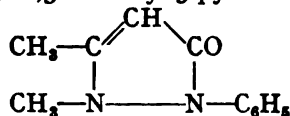
(A. Michaelis und H. Röhmer, B. 31, 3010), bitter. Man behandelt 1-Phenylhydroxypyrazolon mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge. Das Hydroxypyrazolon wird aus Chlormalonäther und Phenylhydrazin hergestellt.

*1-Phenyl-3-methyl-4-salicylidenacetsäure-5-pyrazolon,



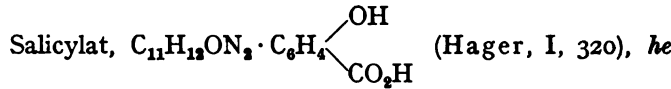
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz schmeckt bitter.

Antipyrin, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon,



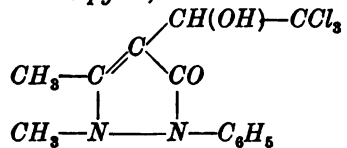
(Hager, I, 319; Darst. L. Knorr, B. 17, 549, 2037), mild bitter. Eine Lösung 1 : 200 schmeckt nicht mehr merklich bitter. 1-Phenyl-3-methyl-

5-pyrazolon wird mit Methyljodid und Methylalkohol unter
auf 100° erhitzt.



Amygdalat, Tussol, $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$ (320), bitter.

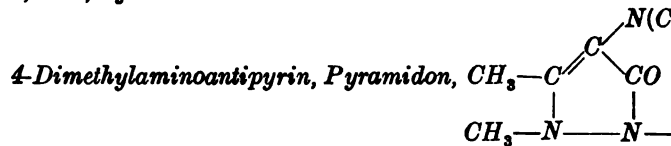
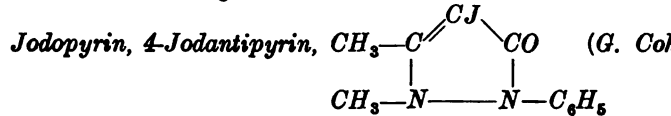
Chloral-antipyrin, Hypnal, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot CCl_3-CH(OH)$,
Ihne, Berl. klin. Wochenschr. **30**, 105; A. Béhal und E. Cho
[6] **27**, 330), schwach salzig. Aus molekularen Mengen der Bes
Dehydromonochloral-antipyrin,



(L. Reuter, *Apoth.-Ztg.* **1890**, **5**, 45, 141; G. Cohn, *P. C. H.*
geschmacklos.)

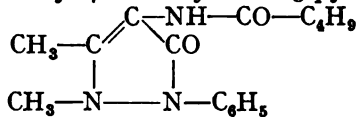
Butylchloral-antipyrin, Butylhypnal,

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_4H_9Cl_3O + H_2O$
(cf. G. Cohn, *P. C. H.* **39**, 900; Bernin, *Rép. d. Pharm.*
bitter. Aus mol. Mengen der Bestandteile.



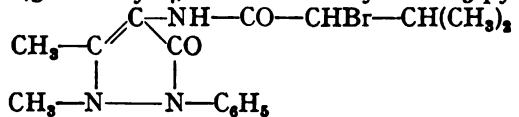
(J. D. Riedels *Mentor* **1904**, 150), *geschmacklos*.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon,

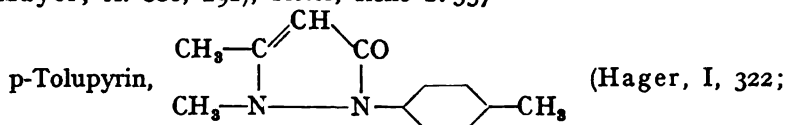
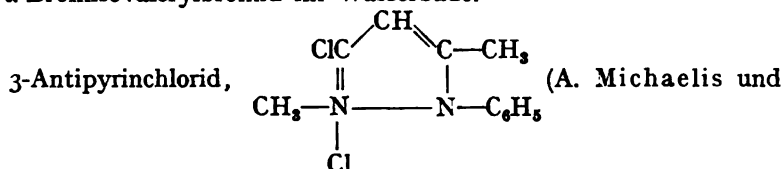


(Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., DRP. 227 013, Kl. 12 p
nuar 1908), bitter. Zu einem Gemisch von 24 g Aminoantipy
hydrat und 10 g Isovaleriansäure gibt man bei 125° 25 g I
trichlorid und erhitzt ½ Stunde.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-4, α-bromisovalerylamino-5-pyrazol



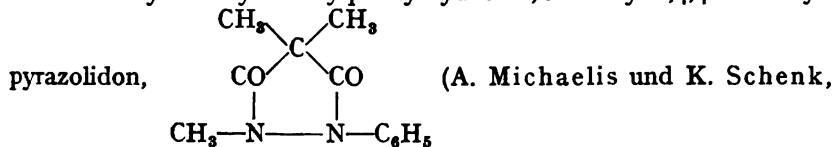
(Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., DRP. 227 013, Kl. 12 p, 19. Januar 1908), schwach bitter. Man erhitzt 20 Teile Aminoantipyrin mit 24 Teilen α -Bromisovalerylchlorid im Wasserbade.



(Hager, I, 322), *herb* bitterlich.

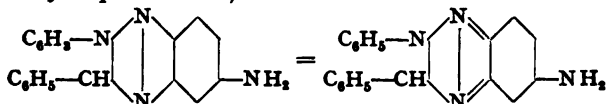
p-Tolylhypnal, $C_{12}H_{14}ON_2 \cdot CCl_3-CH(OH)_2$ (J. D. Riedels Mentor 1904, 187), *herb* bitterlich; *brennend* bitter. Aus molekularen Mengen der Bestandteile.

Dimethylmalonyl-methylphenylhydrazon, 1-Phenyl-2,4,4-trimethyl-



12. Phentriazine.

Die Phentriazine sind als Geschmacksstoffe ohne Bedeutung. Dennoch müssen wir sie hier besprechen, weil sie die Ausgangsmaterialien wichtigster Geschmacksstoffe, die durch Sulfurierung aus ihnen entstehen, sind (S. 640). Die Nomenklatur der Substanzen ist recht verworren und ihre Struktur nicht einwandfrei festgestellt. Typischer Vertreter ist das Diphenyl-aminophentriazin (Amino-diphenyl-dihydrophentriazin, Aminophenylen-diphenyltetra-triazan, Az-phenyl-ald-phenyl-aminodihydrophentriazin)



Man erhält die Körper durch Kondensation von o-Aminoazo-verbindungen mit Aldehyden (H. Goldschmidt und Y. Rosell,

B. 23, 505). Die Reaktion gelingt nur bei Anwesenheit eines Aldehyds. Doch genügt, wenn man unter Druck erhitzt, schon eine Verunreinigung des Benzaldehyds mit Benzoesäure zur Durchführung des Verfahrens (conf. M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farbstoff- u. Textilindustrie 4, 105). Zweckmäßiger verfährt man, wie unten S. 827 angegeben wird, indem man den Aminoazokörper aus Benzaldehyd und konz. Salzsäure in methylalkoholischer Lösung darstellt.

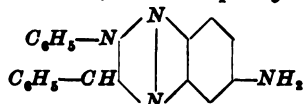
Ein zweites Verfahren ist von R. Meldola (Soc. 57, 33) angegeben worden. Aus Diazobenzol und Benzyliden- β -naphthylamin erhält man beispielsweise einen Azokörper $C_6H_5-CH=N-C_{10}H_7-N=C_{10}H_7$

dem man wohl besser die Konstitution $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow N-C_{10}H_7 \\ \searrow N_2-C_6H_5 \end{matrix}$ zu

Dieser lagert sich beim Kochen mit Eisessig in das isomere 1,2-dihydro- β -naphthotriazin um.

Die Phentriazine sind geschmacklos oder bittig. Die ganze Anzahl Vertreter dieser Familie habe ich selbst hergestelt. Den Geschmack ihrer Sulfosäuren kennen zu lernen (siehe S. 64). Da man die beiden Komponenten der Azoverbindung und feine Aldehyd in mannigfachster Weise variieren kann, so sieht man ein, wie umfangreich das Ausgangsmaterial ist, das zur Gewinnung von Geschmacksstoffen dienen kann.

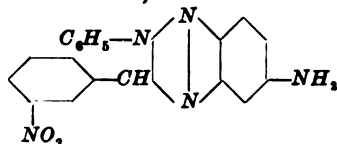
Diphenyl-aminophentriazin, Aminodiphenyl-dihydrophentriazin



(E. Noelting und F. Wegelin, B. 30, 2596; Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 76 491, Kl. 12, 17. Oktober 1893; W. St. Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 270), nicht süß. Chrysoidinhydrat nicht süß. 25 kg Chrysoidin, 11 kg Benzaldehyd, 11 kg Salzsäure und 50 kg gewöhnliche Essigsäure werden 6—8 Stunden dem Wasserbade erhitzt. Der Farbstoff ist dann verschwunden. Man gießt in 1000 l Wasser, filtriert von braunen Flocken ab und fällt die Base mit Soda aus. Sie wird mit heißer verdünnter Schwefelsäure in kristallisierte Sulfat verwandelt. Dieses gibt mit Sodalösung die reinweiße Base.

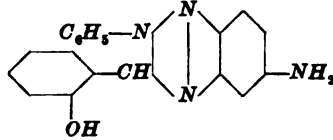
Man kocht 248,5 Teile Chrysoidin-chlorhydrat mit 200 Teilen Methylalkohol, 115 Teilen Benzaldehyd und 100 Teilen konz. Salzsäure.

*Az-phenyl-ald-m-nitrophenyl-dihydroaminophentriazin, Aminodiphenyl-nitrophenyl-tetra-triazin,



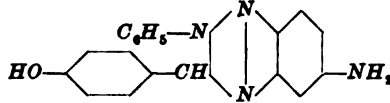
(Darst. E. Noelting und F. Wegelin, B. 30, 2601), nicht süß.

* *Az-phenyl-ald-o-oxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



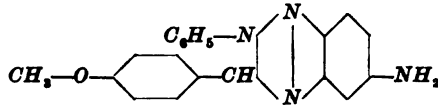
(G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

* *Az-phenyl-ald-p-oxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



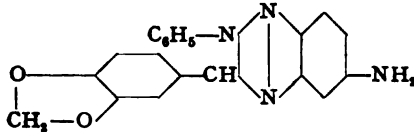
(G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

* *Az-phenyl-ald-p-methoxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



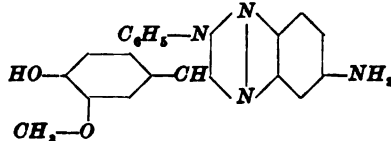
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-phenyl-ald-methylendioxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



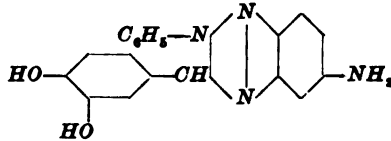
(G. Cohn, noch nicht publiziert), in Alkohol deutlich bitter.

* *Az-phenyl-ald-oxymethoxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



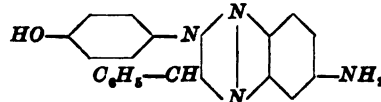
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-phenyl-ald-dioxyphenyl-dihydroaminophentriazin,*



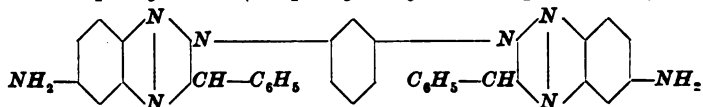
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-p-oxyphenyl-ald-phenyl-dihydroaminophentriazin,*



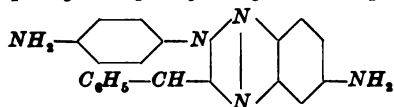
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-m-phenylen-bis-(ald-phenyl-dihydroaminophentriazin)*,



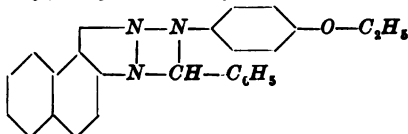
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-p-aminophenyl-ald-phenyl-dihydroaminophentriazin*,



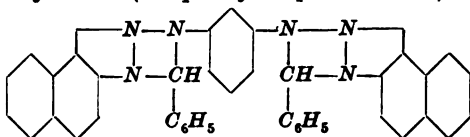
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *Az-p-äthoxyphenyl-ald-phenyl-naphthotriazin*,



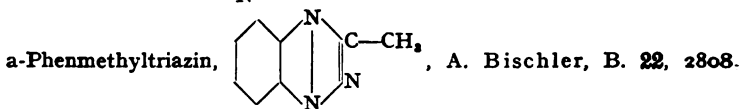
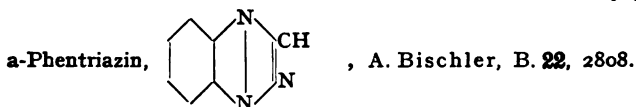
(G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

* *Az-m-phenylen-bis-(ald-phenyl-naphthotriazin)*,

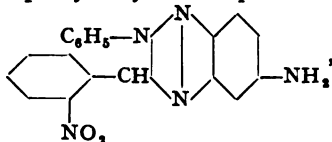


(G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

Die folgende Tabelle, welche auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, enthält die wichtigsten bekannten Vertreter der Phen- und Naphthotriazine, deren Sulfosäuren für die Erforschung des Zusammenhangs von Konstitution und Wirkung wichtig sein könnten. Azo-farbstoffe, die sich von Aminophentriazinen ableiten, sind nicht angeführt. Sie enthalten ausnahmslos Sulfo- oder Carboxylgruppen.

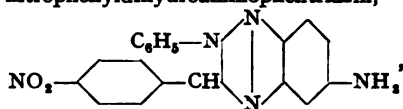


Az-phenyl-ald-o-nitrophenyl-dihydroaminophentriazin,

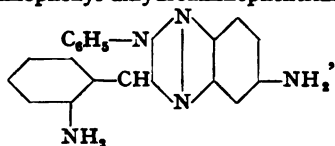


E. Noelting und F. Wegelin, B. 30, 2601.

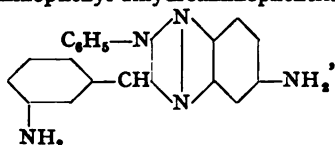
Az-phenyl-ald-p-nitrophenyldihydroaminophentriazin,

E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2602.

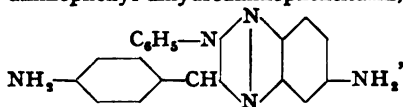
Az-phenyl-ald-o-aminophenyl-dihydroaminophentriazin,

E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2601.

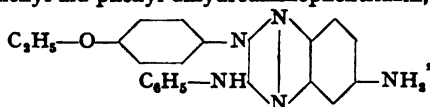
Az-phenyl-ald-m-aminophenyl-dihydroaminophentriazin,

E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2602.

Az-phenyl-ald-p-aminophenyl-dihydroaminophentriazin,

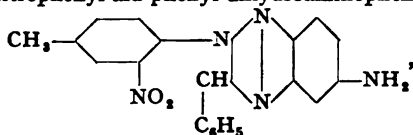
E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2602.

Az-p-äthoxyphenyl-ald-phenyl-dihydroaminophentriazin,



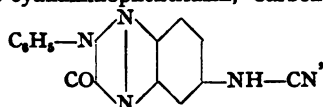
P. Webank, Diss. Basel, 1903, 46.

Az-p-methyl-o-nitrophenyl-ald-phenyl-dihydroaminophentriazin,

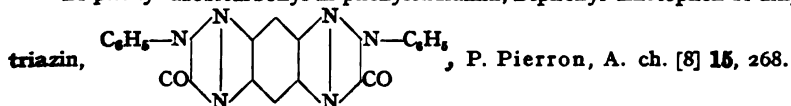


P. Webank, Diss. Basel, 1903, 46.

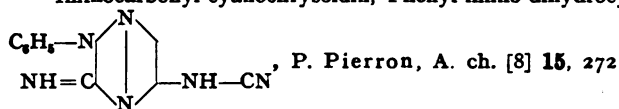
Phenyl-keto-dihydro-cyanaminophentriazin, Carbonylcyanochrysoidin,

P Pierron, A. ch. [8] **15**, 262.

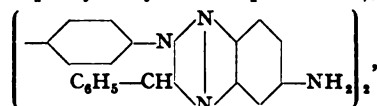
Bi-phenyl-azobicarbonyl-m-phenyldiamin, Diphenyl-diketophen-bi-dihydro-

, P. Pierron, A. ch. [8] **15**, 268.

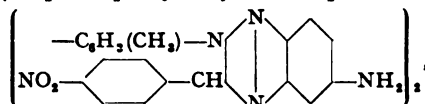
Iminocarbonyl-cyanochrysoidin, Phenyl-imino-dihydrocyanaminophen



Az-diphenyl-bis-(ald-phenyl-dihydroaminophentriazin),

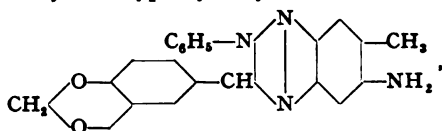


Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 78006, Kl. 12, 21. Februar
 Az-ditolyl-bis-(ald-p-nitrophenyl-dihydroaminophentriazin),



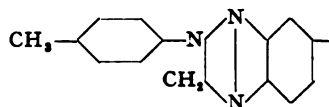
Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 78006, Kl. 12, 21. Februar
 Die beiden Substanzen sind als Typen einer ganzen Gruppe analoger
 bindungen aufzufassen.

Az-phenyl-ald-methylenedioxyphenyl-dihydroaminotolutriazin,



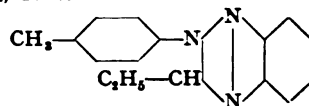
G. Cohn, noch nicht publiziert.

Az-p-tolyl-dihydrotolutriazin,



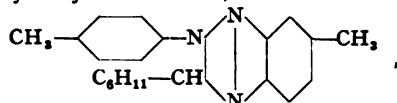
H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. 24, 1008.

Az-p-tolyl-ald-äthyl-dihydrotolutriazin,



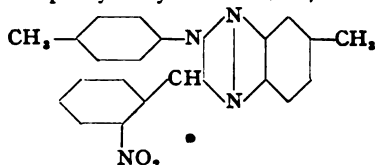
H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. 24, 1009.

Az-p-tolyl-ald-hexyl-dihydrotolutriazin,



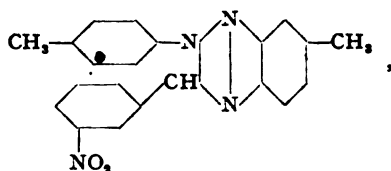
H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. 24, 1009.

Az-p-tolyl-ald-o-nitrophenyl-dihydrotolutriazin,

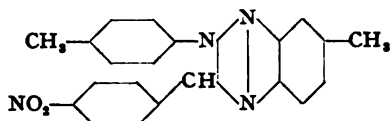


E. Noelting und F. Wegelin, B. 30, 2603.

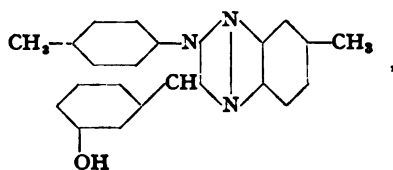
Az-p-tolyl-ald-m-nitrophenyl-dihydrotolutriazin,



E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2603.
Az-p-tolyl-ald-p-nitrophenyl-dihydrotolutriazin,

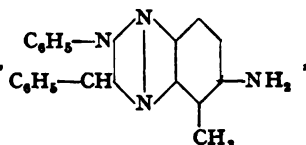


E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2603.
Az-p-tolyl-ald-m-oxyphenyl-dihydrotolutriazin,

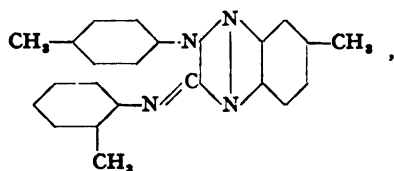


E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2603.

Az-phenyl-ald-phenyl-dihydroaminotolutriazin,

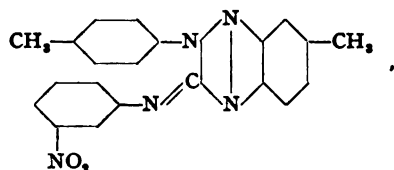


F. Perucchetti, Ch. Z. **26**, 28.
Az-p-tolyl-ald-o-tolylimino-dihydrotolutriazin,

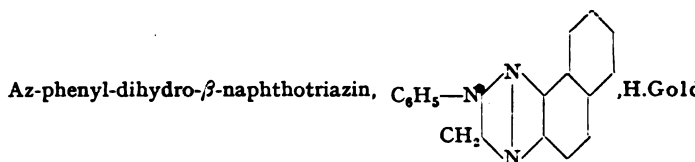


M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Textilind. **4**, 105; C. **1905**, I, 1103.

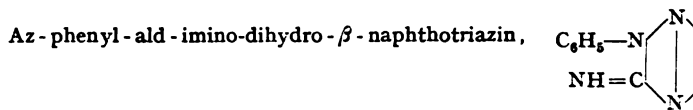
Az-p-tolyl-ald-m-nitrophenylimino-dihydrotolutriazin,



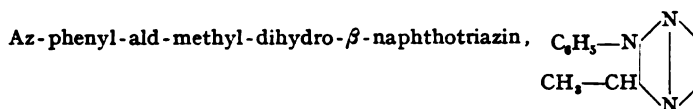
M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Textilind. **4**, 105;
C. **1905**, I, 1103.



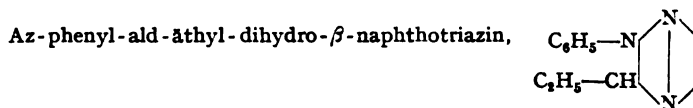
und A. Poltzer, B. **24**, 1004.



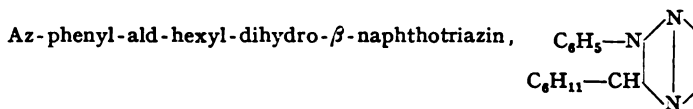
P. Pierron, A. ch. [8] **15**, 241.



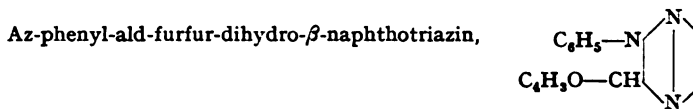
H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. **24**, 1004.



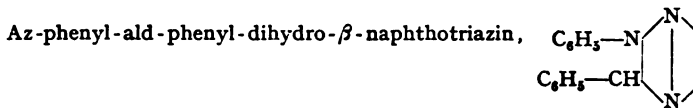
H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. **24**, 1006.



H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. **24**, 1007.

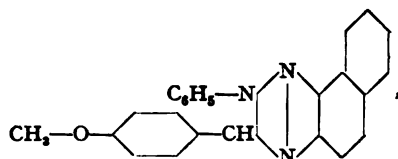


H. Goldschmidt und A. Poltzer, B. **24**, 1008.



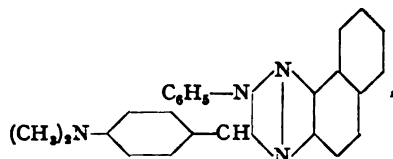
R. Meldola, Soc. **57**, 328.

Az-phenyl-ald-p-methoxyphenyl-dihydro- β -naphthotriazin,



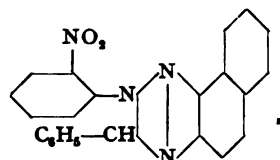
G. Cohn, noch nicht publiziert.

Az-phenyl-ald-p-dimethylaminophenyl-dihydro- β -naphthotriazin,



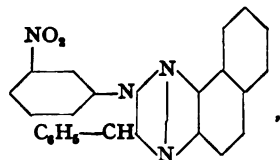
G. Cohn, noch nicht publiziert.

Az-o-nitrophenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



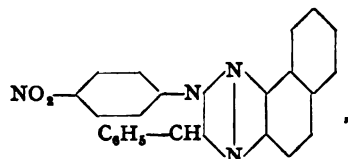
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 684.

Az-m-nitrophenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



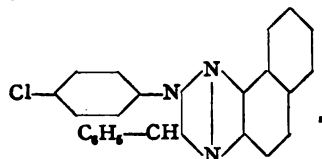
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 684.

Az-p-nitrophenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



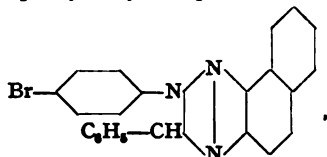
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 684.

Az-p-chlorphenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



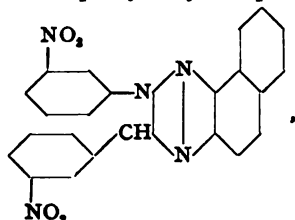
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 693.

Az-p-bromphenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



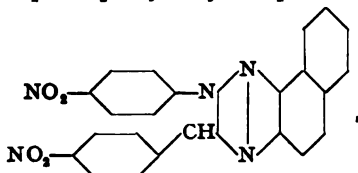
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 693.

Az-m-nitrophenyl-ald-m-nitrophenyl-dihydronaphthotriazin,



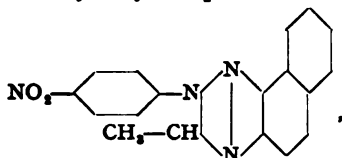
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 693.

Az-p-nitrophenyl-ald-p-nitrophenyl-dihydronaphthotriazin,



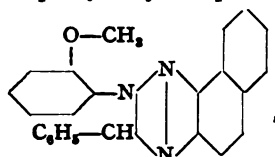
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 694.

Az-p-nitrophenyl-ald-methyl-dihydronaphthotriazin,



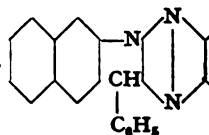
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 697.

Az-o-methoxyphenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



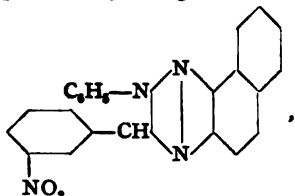
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 697.

Az-β-naphthyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



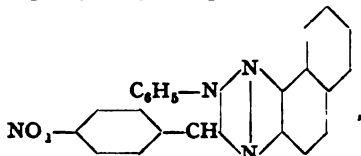
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 698.

Az-phenyl-ald-m-nitrophenyl-dihydronaphthotriazin,



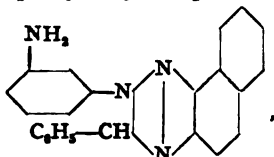
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 700.

Az-phenyl-ald-p-nitrophenyl-dihydronaphthotriazin,



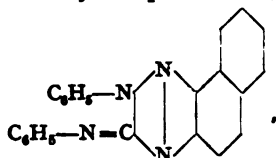
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 700.

Az-m-aminophenyl-ald-phenyl-dihydronaphthotriazin,



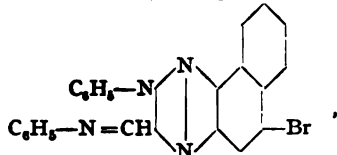
R. Meldola und M. O. Forster, Soc. 59, 701.

Az-phenyl-ald-phenylimino-dihydronaphthotriazin,



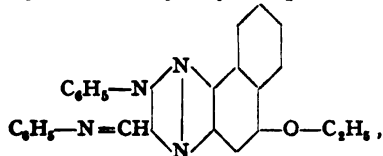
M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. 4, 105; C. 1905, I, 1103.

Az-phenyl-ald-phenylimino-brom-dihydronaphthotriazin,



M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. 4, 105; C. 1905, I, 1103.

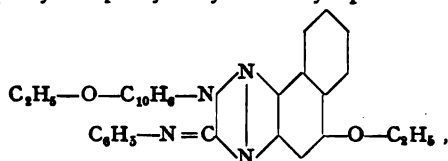
Az-phenyl-ald-phenylimino-äthoxy-dihydronaphthotriazin,



M. Busch und E. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. C. 1905, I, 1103.

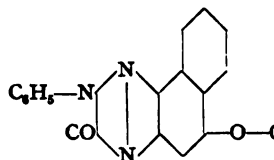
Dihydro-ald-phenylimino-äthoxy-tetrahydronaphthotriazin, $C_{22}H_{21}O$
M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. 4, 105
I, 1103.

Az-äthoxynaphthyl-ald-phenyl-dihydroäthoxynaphthotriazin,



M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. C. 1905, I, 1103.

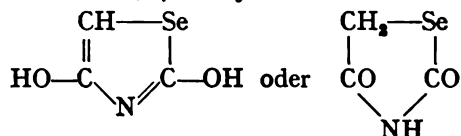
Az-phenyl-äthoxynaphthoketotriazin,



M. Busch und Ed. Bergmann, Ztschr. f. Farb.- und Text.-Ind. 4, 105
I, 1103.

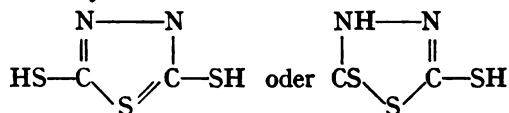
13. Sonstige Ringsysteme.

α, μ -Dioxyselenazol, ψ -Dioxyselenazol,



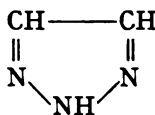
(G. Hofmann, A. 250, 313), schwach süßlich, kaum säuerlich erwärmt berechnete Mengen Chloressigsäure und Selenharns Wasser bis zur Lösung und kocht nach ziemlichem Wasserzusatz 1 Stunde. Dann wird die Flüssigkeit konzentriert. Siehe S. 1

Thiobiazoldisulphydrat, Thiobiazolon- α -thiol,



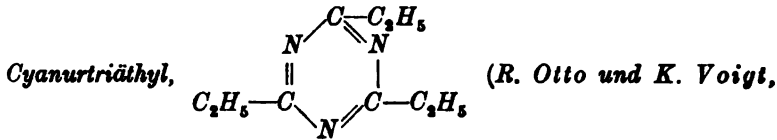
(M. Busch, B. 27, 2518). „Anfangs geschmacklos, hinterläßt sehr bitteren unangenehmen Geschmack im Munde.“ Hydrat wird mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali zubereitet.

Ostotriazol, N (O. Baltzer und H. v. Peckoltz, A. 262, 320), anfangs süßlich, zuletzt widerwärtig. N-Phenyl-

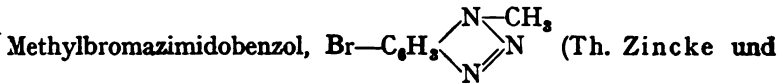


A. 262, 320), anfangs süßlich, zuletzt widerwärtig. N-Phenyl-

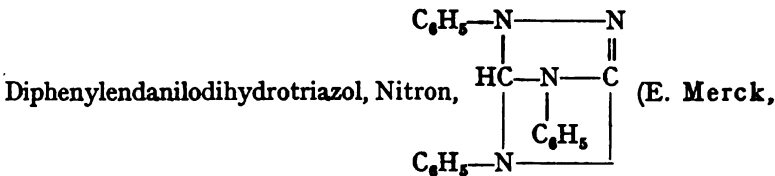
carbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, wird sukzessive nitriert, reduziert und oxydiert. Die entstandene Osotriazolcarbonsäure wird erhitzt.



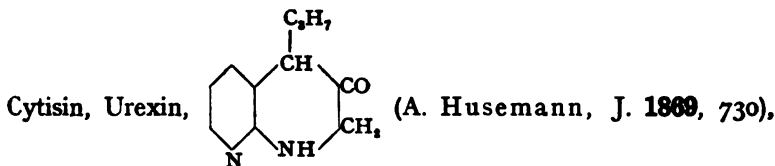
J. pr. N.F. 36, 89), kühlend und brennend.



H. Arzberger, A. 249, 364). „Die Lösungen schmecken — besonders nachträglich — intensiv bitter.“ Man erhitzt das zugehörige Jodmethylat im Vakuum.

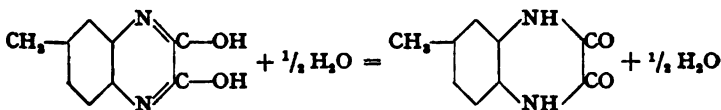


Darmstadt, D.R.P. 159 692, Kl. 12p, 6. März 1904; M. Busch, B. 38, 858), bitter. 50 gr Triphenylaminoguanidin werden mit 100 gr Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 125° erhitzt. Die Schmelze wird in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure erwärmt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt.

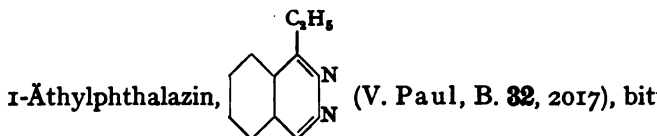


bitter. Nitrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_3 \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, bitterer als die Base. Aus Samen von vielen Papilionaceen, besonders Cytisus Laburnum L., Baptisia tinctoria.

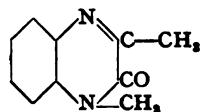
2,3-Dioxy-6-toluchinoxalin, Oxalyl-o-toluyldiamin,



(R. Meyer, B. 30, 769), charakteristischer, ziemlich anhaftender, bitterer Geschmack. Aus Oxaläther und o-Toluyldiamin.

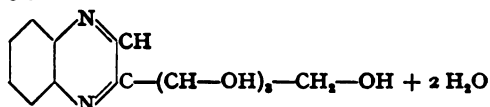


chlorphthalazin wird mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure
1,3-Dimethyl-2-ketodihydrochinoxalin,

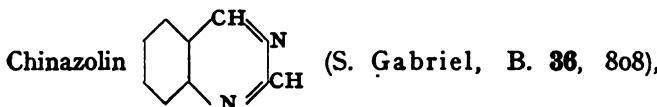


(J. Messinger, Cassel und F. Kehrman, Aachen, D.R. Kl. **12**, 24. Oktober 1891; B. **25**, 1629), bitter. Man versetzt wässrige Lösung von Methyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat traubensäure.

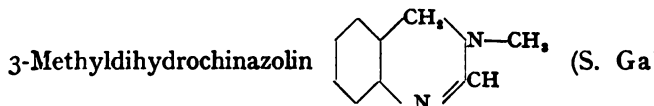
Anhydro-glyko-o-diaminobenzol,



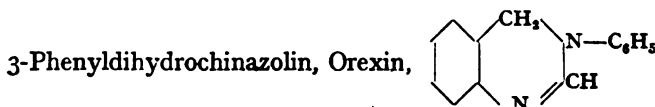
(1. P. Grieb und G. Harrow, B. **20**, 2208; 2. E. Fischer, sehr bitter. 1. Man dampft die wässrige Lösung von o-Phenylendiamin (1 Mol) und Glykose (2 Mol) ein. 2. Man erwärmt die wässrige Lösung von Glykosen mit o-Phenylendiamin.



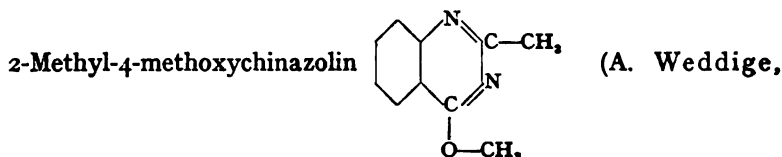
bitter, *brennend*. Aus o-Nitrobenzylformanilid erhält man Chinazolin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dieses wird mit Ferricyankalium oxydiert.



J. Colman, B. **37**, 3643), bitter. Man reduziert o-Nitrobenzylformanilid mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure und kocht die erhaltene Lösung mit Ameisensäure und ameisen-saurem Natrium.



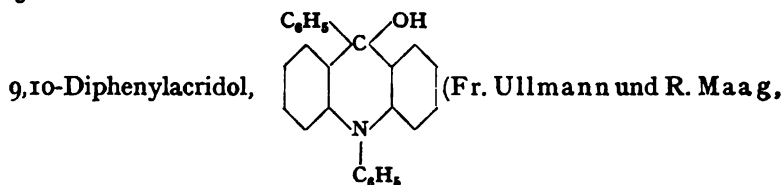
Erlangen, D.R.P. 51712, Kl. **12**, 23. August 1889; C. Paal und B. **22**, 2686), bitter. o-Nitrobenzylformanilid wird in eisiger Lösung mit Zinn und Salzsäure reduziert.



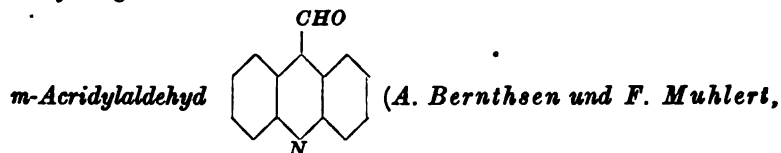
J. pr. N.F. **36**, 147; conf. M. T. Bogert und A. H. Gotthelf, Am. Soc. **22**, 532), sehr bitter. 2-Methyl-4-oxychinazolin wird mit Methyljodid und alkoholischem Kali behandelt.



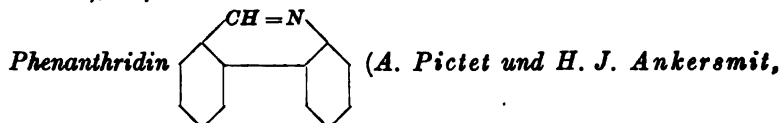
(G. Hanschke, B. **32**, 2025), bitter. 5-Methyl-2-aminobenzophenon wird mit Harnstoff zu 6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin kondensiert, dieses mit Phosphorpentachlorid in 6-Methyl-4-phenyl-2-chlorchinazolin verwandelt und letzteres schließlich mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduziert.



B. **40**, 2520), in essigsaurer Lösung intensiv bitter. Aus Phenylacridin und Äthylmagnesiumbromid.



B. **20**, 1547), äußerst intensiv brennend.



B. **22**, 3339), brennend und pfefferartig.

14. Basen unbekannter Konstitution.

Im folgenden sind alle Basen unbekannter Konstitution in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt. Derivate folgen dem Ausgangsmaterial. In diese Unterabteilung gehören die meisten Alkaloide. **Sie schmecken bitter.** Nur Curin (S. 535), das noch kaum erforscht ist, hat nebenbei Süßgeschmack.

Achillein, $C_{30}H_{38}O_{15}N_2$ (A. de Planta, A. **155**, 153), stark bitter.
Aus dem Kraute von *Achillea moschata* („Iva“).

Achilletin, $C_{11}H_{17}O_4N$ (A. de Planta, A. **155**, 158), in alkalischer
Lösung gewürzhaft. Aus Achillein mit verdünnter Schwefelsäure.

Aconin, $C_{28}H_{41}O_{11}N$ (W. R. Dunstan und F. W. I. Mott, Soc. **61**, 398). Chlorhydrat äußerst bitter. Aus *Aconitum*.

Aconitin, *Acetylbenzoylaconin*, $(CH_3-O)_4C_{21}H_{27}O_5 \cdot N(C_2H_5O)_2$
(Al. Jürgens, J. **1885**, 1722, Beilstein, III, 772; Sch. **1619**), brennend nicht bitter; bewirkt in kleinster Menge —
Salz — Jucken und Prickeln auf der Zunge; äußerst scharf,
brennend, jedoch nicht bitter. (Sch.) Aus Wurzeln von *Aconitum*.

Alstonidin (O. Hesse, A. **205**, 368), in alkoholischer Lösung
Aus *Alstonia constricta*.

Aribin, $C_{23}H_{30}N_4 + 8 H_2O$ (R. Rieth, A. **120**, 247), sehr bitter
der Rinde von *Arariba rubra* Mart.

Aricin, $C_{23}H_{26}O_4N_2$ (Ladenburg, I, 285; Darst. O. Hesse, **320**),
adstringierend, nicht bitter; aus *Cuscorinde*.

Asellin, $C_{25}H_{32}N_4$ (A. Gautier und L. Mourgues, Bl. **1885**,
schwach bitter. Aus rotem Lebertran.

Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (O. Hesse, A. **211**, 254), bitter
Aus Quebrachorinde (*Aspidosperma Quebracho* Schlecht).

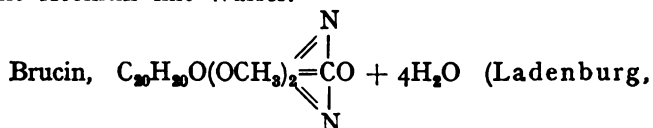
Aspidospermin, $C_{22}H_{30}ON_2$ (G. Fraude, B. **11**, 2190; O. Hesse,
A. **211**, 254). Chlorhydrat und Sulfat bitter wässrige Lösung
salze. Aus der Rinde von *Aspidosperma Quebracho* Schlecht.

Aspidotannin, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (O. Hesse, A. **211**, 261), bitter
der Rinde von *Aspidosperma Quebracho* Schlecht.

Atherospermin (N. Zeyer, J. **1861**, 769), bitter. Aus
von *Atherosperma moschatum*.

Atisin, $C_{23}H_{31}O_2N$ (H. A. D. Jowett, Soc. **69**, 1519; II, **1627**),
rein bitter. Aus der Wurzel von *Aconitum heterophyllum*.

Benzoylaconin, Napellin, Pikroaconitin, $C_{31}H_{43}O_{11}N$ oder $C_{31}H_{43}O_{11}N$
(Fr. Hübschmann, J. **1857**, 417; Darst. M. Freund und O. Hesse, B. **27**,
726), bitter und prickelnd. Aus *Aconitum napellus* L. kocht
Aconitin mit Wasser.



stark und anhaltend bitter. Aus Krähenaugen (*Strychnos nuxvomica* L.).
Dihydrobrucinonsäure, $C_{23}H_{25}O_6N_2$ (H. Leuchs, B. **41**, 171).

bitter. Man oxydiert Brucin in Acetonlösung mit Permanganat.
Brucinonsäure, $C_{23}H_{24}O_6N_2$ (H. Leuchs, B. **41**, 171).

Man oxydiert Brucin in Acetonlösung mit Permanganatlösung.
Buxin (Bebeerin?), $C_{18}H_{21}O_3N$ (G. Walz, J. **1860**, 548), bitter.
sich entwickelnder Bittergeschmack; Salze stark bitter. Aus
(*Buxus sempervirens* L.).

Capsacutin, $C_{35}H_{54}O_4N_3$ (J. Mörbitz, C. 1897, II, 593; Pharm. Ztschr. f. Rußl. 36, 299), sehr scharf, noch in Lösung von 1:11 000 000 bemerkbar! Aus Cayennefrüchten (*Capsicum annum L.* und *C. fastigiosum Bl.*).

Capsaicin, $C_{17}H_{24}O(OH)(OCH_3)N$ (K. Micko, Ztschr. f. Unt. v. Nahr.- und Genußm. 1898, 818; C. 1899, I, 293), sehr brennend. Aus *Capsicum annum L.*

Carpilinsalze, z. B. $C_{16}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$ (E. Léger und F. Roques, C. r. 155, 1088), bitter. Aus *Pilocarpus microphyllus*.

Cathidin, Cathinbase und -sulfat, Cathininsulfat (R. Stockman, Pharmaceutical Journ. [4] 35, 676), bitter.

Cevadin, *Veratrin* *cryst.*, $C_{32}H_{49}O_9N$ (Ladenburg, I, 233; G. B. Frankforter, Am. 20, 361), scharf und brennend, anästhesierend. Aus *Sabadillsamen* (*Schoenocaulon officinale Asa Gray*).

Chelerythrin, $C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_5 \cdot OH$ (J. M. Probst, A. 31, 250), geschmacklos, in alkoholischer Lösung stark bitter. Aus *Chelidonium majus*; aus *Sanguinaria canadensis*.

Chelidonin, $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$ (J. M. Probst, A. 31, 250), in Lösung stark bitter. Aus *Chelidonium majus*.

Chinamin, $C_{18}H_{24}O_2N_2$ (O. Hesse, A. 166, 268; 207, 288), kaum merklich bitter, Salze stark bitter. Aus *Cinchona succirubra*.

Chitenin, $C_{19}H_{23}O_4N_3 + 4 H_2O$ (Beilstein, III, 819; Darst. Zd. H. Kraup, A. 199, 348), geschmacklos.

Cinchonamin, $C_{19}H_{24}ON_2$ (O. Hesse, A. 205, 218), in alkoholischer Lösung stark bitter. Aus der Rinde von *Remijia purdieana*.

Codamin, $HO-C_{18}H_{18}NO(O-CH_3)_2$ (O. Hesse, A. 153, 56), geschmacklos, Salze bitter. Aus *Opium*.

Colchicin siehe S. 661.

Columbaminjodid, $C_{21}H_{23}O_5NJ$ (E. Günzel, Ar. 244, 258), durchdringend bitter. Aus *Columbowurzel* (*Jateorrhiza palmata*).

Conchinin, siehe S. 514.

Diacetylhydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClO_3N_2$ (O. Hesse, A. 205, 352), bitter. Hydrochlorapoconchinin, erhalten durch Einwirkung von gesättigter Salzsäure auf Conchinin bei 140–150°, wird acetyliert.

Conessin, Wrightin, $C_{24}H_{40}N_2$ (H. Warnecke, B. 19, 60; Darst. K. Polstorff und P. Schirmer, B. 19, 78), bitter. Aus Rinde und Samen von *Wrightia antidysenterica* (Conessirinde).

Crossopterin (O. Hesse, B. 11, 1548). Chlorhydrat stark bitter. Aus der Rinde von *Crossopterix kotschyana* Fenzl.

Curarin, $C_{19}H_{24}O_2N$ (R. Boehm, Ar. 235, 673), intensiv bitter. Aus *Curare* (Pfeilgift aus *Strychnosarten*, siehe Beilstein, III, 877).

Curin, $C_{18}H_{19}O_3N$ (R. Boehm, Ar. 235, 665). Die Lösung in Säuren schmeckt erst süß, dann wenig bitter. Aus *Curare* (Pfeilgift).

Der Süßgeschmack dieser aus *Strychnosarten* gewonnenen Substanz ist beachtenswert, weil auch ein

Derivat des so bitteren Strychnins, das Äthoxylstr (S. 559) in seinen Salzen süß schmeckt.

Cuscamin (O. Hesse, A. **200**, 304), *schwach beißend*. Säuren *schwach adstringierend*, *später schwach bitter*. Aus *Cuscuta pubescens* Vahl.

Cusconin, $C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2 H_2O$ (O. Hesse, A. **185**, 30), wasserlöslichen Salze schmecken *anfangs kratzend, dann schwach das neutrale Sulfat zuletzt kühlend brennend*. Aus Cuscorinde.

Cusparidin, $C_{19}H_{17}O_3N$ (H. Beckurts und P. Nehring, 608). Salze (Chlor- und Bromhydrat und Sulfat), bitter. Aus *Androsace rinde* (Cusparia trifoliata Engler).

Cusparin, $C_{20}H_{19}O_3N$ (H. Beckurts und P. Nehring, 605). Salze (Chlor- und Bromhydrat und Sulfat), bitter. Aus *Androsace rinde* (Cusparia trifoliata Engler).

Delphinin, $C_{22}H_{25}O_6N$ (Marquis, J. **1877**, 895), *anfangs bitter, später kühlend und anästhesierend („Vertaubung“)*. Aus Stachiskörnern (Delphinium staphisagria).

Delphinodin, $C_{42}H_{68}O_7N_2$ (Marquis, J. **1877**, 896), *anfangs bitter, Nachgeschmack schwächer als beim Delphinin*. Aus *Delphinium staphisagria*.

Delphocurarin (G. Heyl, Süddsch. Apoth.-Ztg. **43**, Nr. C. **1903**, I, 1187), stark bitter. Aus *Delphinium*arten.

Dicinchonin, $C_{28}H_{44}O_2N_4$ (O. Hesse, A. **227**, 154, 157), in wässriger Lösung bitter. Aus *Cinchona rosulenta* und *C. succubae*.

Dioscorin, $C_{13}H_{19}O_3N$ (H. W. Schütte, Nederl. Tijdschr. P. **131**; C. **1897**, II, 130), bitter. Aus Knollen von *Dioscorea hirsuta*.

Ditamin, $C_{16}H_{19}O_4N$ (J. Jobst und O. Hesse, A. **178**, 56; O. Hesse, A. **203**, 147). Salze schmecken äußerst bitter. Aus *Ditarinde* (*Alstonia scholaris* L.).

Echitamin, Ditain, $C_{22}H_{28}O_4N_2 + 4 H_2O$ (O. Hesse, A. **203**, 147), sehr bitter. Aus *Ditarinde* (*Echitis scholaris* L.).

Emetin, $C_{28}H_{40}O_5N_2$ (Pelletier und Magendie, A. ch. [2], 1819), bitter, *etwas scharf, nicht brechreizend*. Aus *Brechwurzel* (*Cephaelis Ipecacuanha*).

Ergotinin, $C_{35}H_{40}O_8N_4$ (C. Tanret, A. ch. [5] **17**, 493), *geschmacklos* in saurer Lösung bitter und *aromatisch*. Aus Mutterkorn.

Eserin, *Physostigmin*, $C_{15}H_{21}O_2N_3$ (J. Jobst und O. Hesse, A. **115**; O. Hesse, A. **141**, 82, 83), *geschmacklos*. Aus *Calabarbohne* (*Physostigma venenosum*).

Fumarin (Protopin?), $C_{21}H_{19}O_4N$ (Hannon, J. **1852**, 550; G. Hannon, J. **1866**, 483). Salze schmecken bitter. Aus *Rinde* und *Wurzel* von *Bocconia frutescens*, aus *Fumaria officinalis* L.

Galipidin, $C_{19}H_{19}O_3N$ (H. Beckurts und P. Nehring, 602), bitter. Aus *Angosturarinde* (*Cusparia trifoliata* Engler).

Gelsemin, Gelseminin, $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (Th. G. Wormley, J. **1885**; L. Spiegel, B. **26**, 1054; M. Göldner, Ber. d. Dtsch. Ges. **5**, 330), sehr bitter. Aus *Gelsemium sempervirens*.

Glaucin, $C_{17}H_{13}(O-CH_2)_4N$ (R. Fischer, Ar. **239**, 429), *trocken und in wässriger Lösung geschmacklos*. Chlor- und Bromhydrat: schwach bitter. Aus dem Kraut von *Glaucium luteum*.

Harmalin, Dihydroharmin, $C_{13}H_{14}ON_2$ (O. Fischer, C. **1901**, I, 959), bitter. Aus Samen der Steppenraute (*Peganum harmala*).

Harmin, $C_{13}H_{12}ON_2$ (O. Fischer, C. **1901**, I, 958), in alkoholischer Lösung schwach bitter. Aus Samen der Steppenraute.

Chlornitroharmin (J. Fritzsche, J. **1854**, 526), *geschmacklos*. Salze schwach bitter.

Hopfenalkaloid („Lupulin“) (Grießmayer, J. **1874**, 903), *nicht bitter*. Aus *Hopfenextrakt*.

Hopfenalkaloid (J. C. Lermer, J. **1867**, 746), bitter. Aus *Bierextrakt*.

Hydrochinin, $C_{20}H_{26}O_3N_2 + H_2O$ (P. Schützenberger, A. **108**, 347), fast so bitter wie Chinin. Man behandelt Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Hydrochinin, $C_{20}H_{26}O_3N_2 + 2 H_2O$ (O. Hesse, A. **241**, 257), bitter. Aus *Chinarinde*.

Hydrocinchonidin, Cinchamidin, $C_{19}H_{21}ON_2$ (O. Hesse, A. **214**, 1), Salze äußerst bitter. Aus den Laugen von *Homocinchonidinsulfat*.

Hydrokollidin, $C_9H_{13}N$ (A. Cahours und A. Étard, C. r. **92**, 1079), *brennend*.

Hydromorphin, $C_{17}H_{19}O_2N + N_2O$ (L. Oldenburg, B. **44**, 1829), hat denselben bitteren Nachgeschmack wie Morphin. Man reduziert Morphinchlorhydrat mit Wasserstoff, indem man Palladiumkolloid als Kontaktsubstanz benutzt.

Hypoquebrachin, $C_{21}H_{26}O_3N_2$ (O. Hesse, A. **211**, 263), in jeder Lösung bitter. Aus *Quebrachorinde* (*Aspidosperma Quebracho* Schlecht.).

Ibogain, $C_{52}H_{66}O_2N_6$ (J. Dybowski und Ed. Landrin, C. r. **133**, 748), *adstringierend, ein wenig cocainartig*. Aus *Ibogawurzel* (*Tabernanthe Iboga* Baillou).

Ibogin, $C_{28}H_{32}O_2N_2$ (A. Haller und Ed. Heckel, C. r. **133**, 850), *erst herb und bitter, dann frisch („fraiche“)*. Aus Wurzeln, Stammrinde und Blättern der *Iboga* (Abua; Familie der *Tabernoë montana*).

Imperialin, $C_{35}H_{60}O_4N(?)$ (K. Fragner, B. **21**, 3284), sehr bitter. Aus Zwiebeln der Kaiserkrone (*Fritillaria imperialis*).

Isopyrin (F. A. Hartsen, J. **1872**, 763), bitter. Aus Wurzeln von *Isopyrum thalictroides*.

Katin, $C_{10}H_{18}ON_2(?)$ (A. Beitter, Ar. **239**, 24), bitter. Aus *Catha edulis*.

Kryptopin, $C_{21}H_{25}O_5N$ (O. Hesse, A. Spl. **8**, 299, 303; T. und H. Smith, J. **1867**, 524). Salze schmecken *anfangs bitter, dann brennend scharf, pfefferminzartig kühlend*. Aus *Opium*.

Lanthopin, $C_{23}H_{23}O_4N$ (O. Hesse, A. **153**, 57), *geschmacklos*. Aus *Opium*.

Lappaconitin, $C_{34}H_{28}O_8N_2$ (H. V. Rosendahl, J. **1895**, III, 2161) bitter. Aus *Aconitum septentrionale* Koelle.

Laurotetanin, $C_{16}H(CCH_3)_3(OH)_2(NH)(?)$ (J. D. Filippo 607), schwach bitter *und etwas brennend*. Aus Rinde von *Tecoma citrata* L.

Loturin (O. Hesse, B. 11, 1542), *in alkoholischer Lösung brennend*. Das Nitrat schmeckt wie die meisten Loturine bitter, *dann brennend scharf*. Aus Loturinde (*Symplocos* r.)

Loxopterygin, $C_{26}H_{34}O_2N_2(?)$ (O. Hesse, A. 211, 277) bitter. Aus roter Quebrachorinde (*Loxopterygium* Lorentzii G.)
 r-Lupanin, $C_{15}H_{24}ON_2 = C_8H_{14}N-O-C_7H_{10}N(?)$ (L. S. Ar. 235, 199), bitter (?). Aus Samen der blauen oder weißen (*Lupinus angustifolius*; *L. albus*).

Lupinidin, $C_8H_{15}N$ (G. Baumert, A. 225, 365, 373) bitter. Aus gelben Lupinen (*L. luteus*).

Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$ (G. Baumert, B. 14, 1150; Darst. L. Ar. 235, 263), intensiv bitter. Aus gelben Lupinen (*L. luteus*).

Lycopodin, $C_{32}H_{53}O_3N_2$ (K. Bödeker, A. 208, 363), s. rein bitter. Aus dem Kraut von *Lycopodium complanatum*

Mekonidin, $C_{21}H_{23}O_4N$ (O. Hesse, A. 153, 47, 50), *geschmacklos*. Salze äußerst bitter. Im Opium.

Menispermin, $C_{18}H_{24}O_2N_3(?)$ (J. Pelletier und J. P. A. 10, 198), *geschmacklos*. Aus Schalen der *Kokkelskörner*.

Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)O_2N_2$ (Ad. Claus und E. Ma B. 14, 79), äußerst bitter. Aus Chininjodmethylat mit Kalium

Methylcinchonamin, $C_{15}H_{23}O(CH_3)N_2$ (O. Hesse, A. 2 Chlorhydrat *unangenehm* bitter. Aus Cinchonaminmethylat alkoholischem Natron.

Morrhuin, $C_{19}H_{27}N_3$ (A. Gautier und L. Mourgues, Bl. [] ätzend. Aus *Lebertran*.

Moschatin, $C_{21}H_{27}O_7N$ (A. v. Planta, A. 155, 157), bitter. Aus Kraut von *Achillea moschata* („Iva“).

Nicotellin, $C_{16}H_5N_2$ (A. Pictet und A. Rotschy, B. *etwas brennend*, nicht bitter. Aus *Tabaksblättern*.

Nupharin, $C_{18}H_{24}O_2N_2$ (W. Grüning, J. 1882, 1156), *geschmacklos* in saurer Lösung intensiv bitter. Aus dem Rhizom von *Nuphar luteum*.

Oleandrin (J. Lukomski, J. 1861, 546), sehr bitter. Aus Blüthen und Zweigen vom Oleander (*Nerium Oleander* L.).

Oxyacanthin, $C_{19}H_{21}O_3N$ (K. Wacker, J. 1861, 545), r. Aus Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* L.

Oxypentaldin, $C_{16}H_{15}ON$ (H. Schiff, A. Spl. 6, 14), bitter. Man erhitzt Aldehydammoniak über 200°.

Papaverosin (Dechamps, A. ch. [4] 1, 453), *fast geschmacklos*. Aus Samen von *Papaver somniferum*.

Paricin, $C_{18}H_{18}ON_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (O. Hesse, A. 166, 263; 794), in alkoholischer Lösung bitter. Aus *Cinchona succirubra*

Paytin, $C_{21}H_{24}ON_2 + H_2O$ (O. Hesse, A. 154, 287), bitter. Aus weißer Chinarinde von *Payta* (*Aspidosperma*-Art).

Pellotin, $C_{10}H_9(O-CH_2)_2OH > N-CH_3$ (A. Heffter, B. **27**, 2977; Arch. exp. Path. u. Pharm. **40**, 391), intensiv und anhaltend bitter. Aus Anhalonium Williamsi.

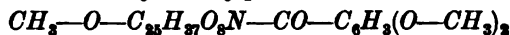
Porphyrin, $C_{21}H_{25}O_2N_3$ (O. Hesse, A. Spl. **4**, 43; A. **205**, 366), in wässriger Lösung bitter, in alkoholischer außerordentlich bitter. Aus Alstoniarinde (*Alstonia constricta*).

Protocuridin, $C_{19}H_{21}O_3N(?)$ (R. Boehm, Ar. **235**, 680), Salzlösung nicht merklich bitter. Aus Curare (von *Strychnosarten*).

Protocurin, $C_{20}H_{22}O_3N$ (R. Boehm, Ar. **235**, 679), Salzlösung intensiv bitter. Aus Curare.

Protopin, Makleyin, $C_{30}H_{19}O_6N$ (K. Hopfgartner, M. **19**, 183; J. F. Eijkman, R. **3**, 182), geschmacklos; Salze bitter mit scharfem, dann kühlendem Nachgeschmack. Aus *Chelidonium majus*.

Pseudoaconitin, Acetylveratrylpseudoaconin,



(W. R. Dunstan und Fr. H. Carr, Soc. **71**, 354; Ladenburg, I, 392), brennend, nicht bitter. Aus *Aconitum ferox*.

Pikropseudoaconitin, $C_{34}H_{47}O_{11}N$ (M. Freund und R. Niederhofheim, B. **29**, 855), nicht prickelnd auf der Zunge. Man erhitzt Pseudoaconitin mit Wasser.

Pseudoaconin, $C_{26}H_{39}O_8N$ (C. R. A. Wright und A. P. Luff, Soc. **33**, 160), bitter, nicht prickelnd. Pseudoaconitin wird mit alkoholischem Natron gekocht.

Veratrylpseudoaconin, Apopseudoaconitin(?),



(W. R. Dunstan und Fr. H. Carr, Soc. **71**, 356). Man erhitzt Pseudoaconitinsalze mit Wasser.

Quebrachamin (O. Hesse, A. **211**, 269), in Alkohol intensiv bitter. Aus Quebrachorinde (*Aspidosperma Quebracho* Schlecht.).

Quebrachin, $C_{21}H_{26}O_3N_2$ (O. Hesse, A. **211**, 265), in jeder Lösung intensiv bitter. Aus Quebrachorinde (*Aspidosperma Quebracho* Schlecht.).

Retamin, $C_{15}H_{26}ON_2$ (Battandier und Th. Malosse, C. r. **125**, 360), sehr bitter. Aus Zweigen und Rinde von *Retama sphaerocarpa*.

Rhoëadin, $C_{21}H_{21}O_6N$ (O. Hesse, A. **140**, 145), geschmacklos, auch in Salzen. Aus *Papaver Rhoëas* L.

Ricinin, Ricidin, $C_{16}H_{16}O_4N_4$ oder $C_{16}H_{18}O_4N_4$ (R. V. Tuson, J. **1864**, 457; E. Schulze, B. **30**, 2197), schwach bitter. Aus *Ricinus communis*.

Samandratin-sulfat, $(C_{21}H_{27}O_3N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ (Fr. Netolitzky, Arch. f. exp. Path. und Pharm. **51**, 118; C. **1904**, II, 130), stark bitter. Aus dem Alpensalamander (*Salamandra atra* Laur.).

Senecionin, $C_{18}H_{26}O_6N(?)$ (A. Grandval und H. Lajoux, Bl. [3] **13**, 942), bitter. Aus Kreuzraute (*Senecio vulgaris*).

Septentrionalin, $C_{21}H_{46}O_6N_2$ (H. V. Rosendahl, J. **1895**, III, 2161), bitter. Aus *Aconitum septentrionale* Koelle.

Solanidin, $C_{40}H_{61}O_2N$ oder $C_{41}H_{71}O_2N$ (C. Zwenger und A. A. **118**, 129; F. Davis, Pharm. Journ. [4] **15**, 160), bitter *und adstringierend* (Z. u. K.); *scharf und bitter* (D.). Man erhitzt mit verdünnter Salzsäure.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (J. Stenhouse, A. **78**, 15; Ch. Mourou, A. Valeur, C. r. **137**, 194), ungewein bitter. Aus Spartium rium L.

Sphingosin-nitrat, $C_{17}H_{35}O_5N \cdot HNO_3$ (J. L. W. Thudichum, N. F. **60**, 498), bitter, *kratzt im Halse und bewirkt Übelkeit*. Ph. (aus Gehirn) wird mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt.

Staphisagrïn, $C_{22}H_{33}O_5N$ (Marquis, J. **1877**, 896), anfangs *dann kühlend und anästhesierend*. Aus Delphinium Staphisagrïi L.

Strychnicin (W. G. Boorsma, C. **1902**, II, 470), *geschmacklos*. Lösliche Salze stark bitter. Aus Blättern von Strychnos nux vomica.

Strychnin, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}$ (Ladenburg, I, 330); R. M. A. **157**, 14).

„Reines Strychnin schmeckt in 700 000 Teilen noch deutlich bitter.“ Außerordentlich bitter, *schließlic et tallisch* (L.). Aus Brechnüssen (Krähenaugen, den Samen von Strychnos nux vomica; aus Ignatiusbohnen (Strychnos Ignatii).

Isostrychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$ (A. Bacovescu und A. Pictet, C. r. **2789**), ebenso intensiv bitter wie Strychnin. Man erhitzt Strychnin mit Wasser im Druckrohr auf $160-180^\circ$.

Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}O_2N_2Cl_3$ (Ch. Richet und G. Chardat, C. r. **91**, 990), äußerst bitter. Eine Lösung von Strychnin-chlorhydrat wird mit Chlorgas gesättigt.

Strychnidin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}$ (J. Tafel, A. **301**, 303; J. A. **108**, 353).

und K. Naumann, B. **34**, 3291), bitter. Strychnin wird in saurer Lösung elektrolytisch reduziert.

Desoxystrychnin, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (J. Tafel, A. **296**, 297).

bitter. Man kocht Strychnin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Benzoylstrychnin, $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)O_2N_2$ (P. Schützenberg, A. **108**, 353), wenig bitter. Aus Strychnin und Benzoylchlorid.

*Aminostrychnin, $C_{21}H_{21}(NH_2)O_2N_2$ (Darst. W. F. Löbisch, P. Schoop, M. **6**, 848), bitter. Nitrostrychnin wird mit Zinn- und Salzsäure reduziert.

Strychninonsäure, $C_{21}H_{20}O_6N_2$ (H. Leuchs, B. **41**, 1719), bitter. Man oxydiert 20 g Strychnin in Acetonsuspension mit 29 g Potassiumdichromat, das man in 4 Portionen zweistündlich hinzugibt.

Taxin, $C_{37}H_{52}O_{10}N$ (A. Hilger und Fr. Brande, B. **23**, 237; T. E. Thorpe und G. Stubbs, Soc. **81**, 874), sehr bitter. Aus Taxus baccata).

Tubocurarin, $C_{19}H_{21}O_4N$, (R. Boehm, Ar. **235**, 668). Chlorhydrat intensiv bitter. Aus Curare (aus Strychnosarten).

Verbindung $C_9H_{16}N_2$ (R. Otto und K. Voigt, J. pr. N. F. **36**, 93), Chlorhydrat bitter. Starres Dichlorpropionitril wird reduziert.

Verbindung $C_{16}H_{26}O_3N_2$ (A. Wurtz, J. **1880**, 524), bitter. Dialdan wird mit Ammoniak mehrere Stunden im Druckrohr auf 100° erhitzt.

Verbindung $C_{26}H_{33}ON_3Cl \cdot 3 HBr$ (A. Einhorn, B. **22**, 399), intensiv bitter. Die amorphen Nebenalkaloide des Cocains werden mit konz. Salzsäure 3—4 Tage gekocht.

XI. Ammoniumbasen, Betaine.

(Phosphonium-, Arsonium-, Stibiniumbasen; Sulfoniumbasen, Thetine; Oxoniumverbindungen.)

Im Anschluß an die Amine behandeln wir die Ammoniumverbindungen und verwandte Substanzen, die Betaine und Analoga, die sich vom Phosphor, Arsen und Antimon, vom Schwefel und Sauerstoff ableiten. Alle diese Körper bilden eine in bezug auf den Geschmack einheitliche Gruppe. Es ist deshalb gerechtfertigt, die Betaine und Thetine, die eigentlich erst im Anschluß an die Aminosäuren bzw. Aminosulfosäuren behandelt werden sollten, vorwegzunehmen. Auch rein chemisch zeigen bekanntlich die Mitglieder all dieser Körperklassen die größte Ähnlichkeit. Die Eigenart des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons ist völlig geschwunden.

Die Einteilung ist durch das Atom, das den Verbindungen ihre chemische und physiologische Einheit verleiht, gegeben und bedarf keiner Erläuterung. Der Geschmack der Ammoniumbasen ist zuerst von A. W. Hofmann (A. **78**, 263), der der Betaine von P. Grieb (B. **12**, 2307) erkannt worden. In der Folge wurde er mehrfach als Konstitutionsbeweis benutzt. Namentlich wurde die Geschmacksanalogie der Oxonium- mit den Ammoniumbasen betont, weil der Beweis für die Konstitution der ersteren jedwede Stütze vertragen konnte.

Die Darstellung der Ammoniumverbindungen ist die denkbar einfachste. Die Vereinigung der Alkyljodide mit der tertiären Base gelingt ohne Zufuhr von Wärme. Schwieriger reagieren Alkylchloride. Häufig ist die Anwendung eines Lösungsmittels empfehlenswert. Das von Fr. Ullmann (A. **327**, 104) zur Methylierung warm empfohlene Dimethylsulfat hat sich schnell eingebürgert. Es hat — abgesehen von seiner Billigkeit — den Vorzug, daß es hoch siedet und deshalb mit der Base ohne Anwendung geschlossener Gefäße stark erhitzt werden kann. Daß es sehr giftig ist, sei nebenbei erwähnt. Aus den Additionsprodukten der Base mit Alkylhaloiden wird die Ammoniumbase am zweckmäßigsten mit Silberoxyd frei gemacht. Aus den Alkylsulfaten kann man andere Salze leicht durch Umsetzung mit Kochsalz, Salpeter usw. gewinnen.

Die Ammoniumverbindungen und Betaine sind durch b sehr intensiven Geschmack ausgezeichnet. Es sind aber einige und deshalb umso auffallendere Ausnahmen zu verzeichnen. lichen Nebengeschmack haben Atropinmethylbromid (S. 54) Äthoxylstrychnin (S. 559). Süßlich bzw. süß schmecken: I (S. 560), α -Homobetain (S. 560), Stachydrin (S. 560), T und Betonicin (S. 561), Nipicotinsäuredimethylbetain (Picolinsäureäthylbetain (S. 563), Taurobetain (S. 564) die Chloride von $C_{13}H_{28}N_2O_3$ und $C_{13}H_{28}N_2O_5$ (S. 564) bedarf genauerer Untersuchungen, um hier einen Zusammenh Geschmack und Konstitution nachzuweisen. Zu berücksichtige bei den Betainen noch, ob bzw. wie weit ihr Geschmack von d zugehörigen Aminosäuren abhängig ist.

Der Geschmack kann zum Nachweis von Ammoniumverbindungen dienen. H. Decker (B. 24, 1984) untersucht, Chinolinbasen zur Bildung von Jodmethylaten unfähig sind: äußerst scharfe Reaktion auf Jodmethylate ist der intensiv Geschmack, der allen löslichen Salzen quarternärer Ammonium zukommt. In den 8 Fällen von Indifferenz, die ich prüfte, ze wässrige Auskochung der Reaktionsmasse keinen bitteren Gesch es hatte sich also keine Spur von Jodmethylat gebildet.“

Von größtem Interesse wäre es, festzustellen, ob Gesch verschiedenheiten bei den zahlreichen optisch aktiven Amm verbindungen, von denen in den letzten Jahren eine beträcht Anzahl beschrieben worden ist, in qualitativer wie quantitative sicht existieren. Bisher ist noch nicht darauf geachtet worde

Phosphonium-, Arsonium- und Stibiniumbasen schmecken nachslos bitter.

Sulfonium- und Oxoniumbasen und Thetine schmecken selten auch salzig (siehe S. 569).

Salzigen Geschmack findet man bei folgenden Verbind Trigonellin (S. 562), Tetramethylstibiniumsalzen (S. 568), Diary dimethylsulfat (S. 569), Dimethylpyroxonium-methyljodid (S. 57) Dimethyl-p-methoxypyroxonium-perchlorat (S. 571). Die Sel dieser Geschmacksqualität muß auffallen, da man sie in diese pitel der Salze, zu denen ja auch die Betaine gehören, am ehes warten sollte.

Homologie des Geschmacks ist bei dem süßschmeck Betain und α -Homobetain zu beobachten, ferner bei den schmeckenden Substanzen: Tetramethyl-, Methyltriäthyl- und äthylammoniumjodid; Trimethyl- und Triäthylphenylammonb Benzenyldimethyl- und Benzenyldiäthyl-o-phenylendiamin; 4- 5-nitrochinolinjodmethylat und -jodäthylat; Dimethyl- und D toluolazammoniumjodid; Cinchoninsäuremethylbetain und cinchoninsäuremethylbetain; Diphenylmethyläthyl- und Dip diäthylphosphoniumjodid; Dimethyl- und Methyläthyl-dip

arsoniumjodid; Diphenylmethyläthyl- und Diphenyldiäthylphosphoniumjodid; Antimontrimethyl- und Antimontriäthyl-oxyd.

Die spezielle Analogie des Geschmacks beobachtet man beispielsweise bei 4-Brom-5-nitrochinolinchlor- und -jodmethylat; Trimethylaminosalicylsäure und Trimethylanisbetain; Tetraäthylphosphoniumhydrat und Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydrat; Diphenyl- und (α - oder β -)Naphthyl-sulfid-dimethylsulfat (salzig-bitter); Betain und Taurobetain (süß); Tetraäthylammonium-, -stibinium- und -phosphoniumhydrat; Tetraäthylarsonium- und -stibiniumjodid; Triäthylstibin- und -arsinsulfid; Hydrochinon- und Dimethylhydrochinon-phthaleinmethylestersalzen.

Isomere Verbindungen von verschiedenem Geschmack sind selten: m-Phenyltrimethyloxaminsäure schmeckt stärker bitter als die entsprechende p-Verbindung. Es sei dahingestellt, ob nicht Löslichkeitsverschiedenheit allein den Unterschied bedingt. Nipicotinsäuredimethylbetain schmeckt süßlich, Pipecolinsäuredimethylbetain nicht süß.

1. Stickstoffverbindungen.

A. Ammoniumverbindungen.

a) Tetraalkyl- und -arylverbindungen.

Tetramethylammoniumjodid, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ (A. W. Hofmann, A. 79, 17). „Diese Substanz besitzt die Familieneigenschaften der Gruppe. Sie löst sich in Wasser . . . zu äußerst bitterer Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyljodid.

Tetramethylammon-perchlorat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ (J. Milbauer, J. pr. N. F. 87, 398), geschmacklos.

Tetramethylammon-permanganat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{MnO}_4$ (J. Milbauer, J. pr. N. F. 87, 399), ähnlich dem Kaliumpermanganat.

Tetramethylammon-dithionat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ (J. Milbauer, J. pr. N. F. 87, 400), rein bitter.

Auffallend ist die Geschmacklosigkeit des Perchlorats. Zweifellos ist die Säure von großem Einfluß auf den Geschmack der Salze.

Tetramethylammoniumjodid-jodoform, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + 2\text{CHJ}_3$, süß, siehe S. 131.

Die Verbindung verdankt ihren Süßgeschmack dem Jodoform, der den Bittergeschmack der quaternären Base übertönt.

Methyltriäthylammoniumhydroxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{N}-\text{OH}$ (A. W. Hofmann, A. 78, 277), äußerst *kaustisch und bitter*.

Methyltriäthylammonjodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{matrix}$ (A. W. Hofmann)

l. c.). Die wässrige Lösung schmeckt im höchsten Grade bitter. Aus Triäthylamin und Methyljodid.

Tetraäthylammoniumhydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}-\text{OH}$ (A. W. Hofmann, A. 78, 263). *Die Lösung hat ätzenden Geschmack*, „welcher die Bitter-

keit des Chinins mit der Schärfe der kaustischen Alkalien
Darstellung aus Tetraäthylammonjodid mit Silberoxyd.

Das Jodid $(C_2H_5)_4NJ$ schmeckt bitter.

Methyldiäthylisoamylammoniumjodid, $(C_2H_5)_2N(CH_3)(C_5H_{11})J$

Hofmann, A. **78** 283), bitter. Aus Diäthylisoamylamin und Jodid.

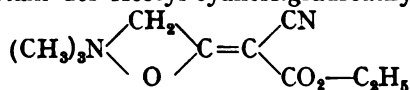
Triäthylisoamylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_3N(C_5H_{11})OH$

Hofmann, A. **78**, 279), äußerst bitter. Aus Triäthylamin und Isoamyljodid usw.

Tetraisoamylammoniumhydroxyd, $(C_5H_{11})_4N-OH$ (A. Hofmann, A. **79**, 25), äußerst bitter. Aus dem Jodid in bekannter Darstellung, $(C_5H_{11})_4NJ$, bitter. Aus Isoamylbromid und Ammoniumhydroxyd aus Triisoamylamin und Isoamyljodid.

Sinapin, $C_{11}H_{11}O_4-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3-OH$ (H. A. Laubenheimer, A. **199**, 163; J. Gadamer, Ar. **235**, 190). Aus schwarzem Senf, aus Sinalbin (S. 260).

Trimethylbetain des Acetyl-cyanessigsäureäthylesters,



(E. Benary, B. **41**, 2410), stark bitter. Chloracetylcyanessigsäureester bei Gegenwart von n-Natronlauge mit Trimethylaminlösung

Dimethylanilinoxyd, $C_6H_5-N(CH_3)_2=O$ (E. Bamberg)

Fr. Tschirner, B. **32**, 346, 1890), intensiv bitter. Man digeriert Dimethylanilin mit 1410 ccm 3,2proz. Wasserstoffsulphat 12 Stunden lang bei 60–70° und dampft das Filtrat ein. Es wird über das Pikrat gereinigt.

Chlorhydrat, $C_6H_5ON \cdot HCl$, intensiv bitter und säuerlich

Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_3N(C_6H_5)OH$

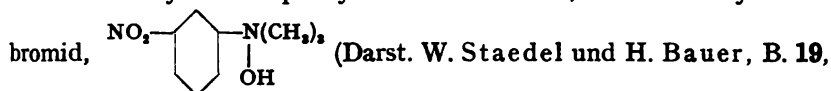
Bl. [2] **7**, 448), sehr bitter. Das aus Dimethylanilin und Methyljodid gewonnene Salz wird mit Silberoxyd zerlegt.

Trimethylphenylammoniumbromid, $(CH_3)_3N(C_6H_5)Br$

Schoff, B. **31**, 3017; R. Scholl und W. Nörr, B. **33**, 15

Man leitet Methylbromid in eine ätherische Lösung von Dimethylanilin.

*Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid, Nitrotrimethylanilin-

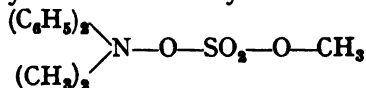


1941), sehr bitter. Man erhitzt m-Nitranilin-bromhydrat mit Methylalkohol (3 Mol.) 8—10 Stunden im Wasserbade.

Triäthylphenylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_3N \begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$ (A. W. Hofmann, A. 79, 25), bitter. Aus Diäthylanilin mit Äthyljodid usw.

Jodid $(C_2H_5)_3N \begin{matrix} C_6H_5 \\ J \end{matrix}$ (A. W. Hofmann, A. 78, 11), bitter.

Dimethyldiphenylammonium-methylsulfat

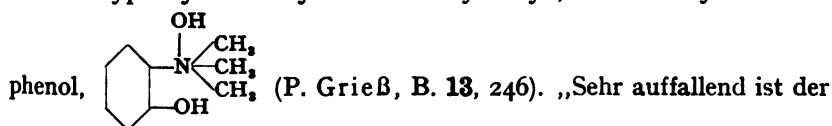


(S. Gadomska und H. Decker, B. 36, 2487), rein bitter. Man erhitzt molekulare Mengen Methyldiphenylamin und Dimethylsulfat 2 Stunden auf 140—150°.

Trimethyl-β-naphthylammoniumjodid, $(CH_3)_3N \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ J \end{matrix}$ (A.

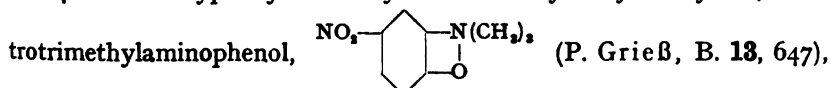
Hantzsch, B. 13, 2055), sehr bitter. Man digeriert Dimethyl-β-naphthylamin mit Methyljodid und Methylalkohol.

o-Oxyphenyl-trimethylammoniumhydroxyd, Trimethyl-o-amino-



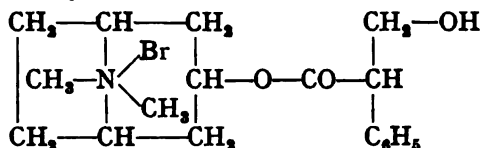
intensiv bittere Geschmack der Base.“ Zu einer kalten Lösung von 1 Teil o-Aminophenol-chlorhydrat in Holzgeist gibt man 3 Teile Methyljodid und hierauf unter Kühlung konz. Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion. Das Gemisch bleibt unter öfterem Zusatz von Lauge solange stehen, bis keine saure Reaktion — auch nach Zusatz von Methyljodid — mehr eintritt. Dann verjagt man den Methylalkohol und säuert den Rückstand mit Jodwasserstoffsäure an. Das abgeschiedene Jodid wird mit Silbercarbonat zerlegt.

4-Nitro-2-oxyphenyl-trimethylammoniumhydroxyd-anhydrid, Ni-



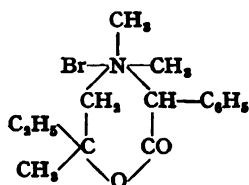
stark bitter. Man behandelt 4-Nitro-2-aminophenol mit Methyljodid und Kalilauge.

Atropinmethylbromid,



(Darst. E. Merck, D.R.P. 145 996, Kl. 12p, 27. September 1902; G. Moßler, Ch. Z. Rep. **34**, 113), süßlich-bitter. Man fügt zur Lösung von 120 g Atropin in 500 g Eitelalkohol 75 g Methylbromid. Nach 16 Stunden versetzt man mit viel Äther und saugt den Niederschlag ab.

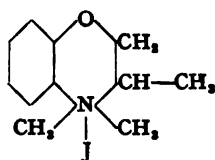
Phenyl-dimethyl-äthylmorpholon-ammoniumbromid,



(E. Fourneau, Bl. [4] **3**, 1141), von außerordentlich bitterem Geschmack. Aus Dimethylamino-dimethyläthylcarbinol und Phenylbromessigäther auf dem Wasserbade. Dann folgt Behandlung mit Silberoxyd.

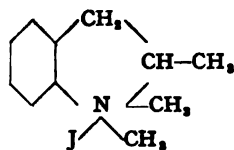
Quaternärer Stickstoff und Lactonbildung vereinigen sich zur Erzeugung des Bittergeschmacks.

Trimethylphenmorpholiniumjodid,



(R. Stoermer und M. Franke, B. **31**, 752), intensiv bitter. Man läßt 2-Methylmorpholin mit überschüssigem Methyljodid einige Tage stehen.

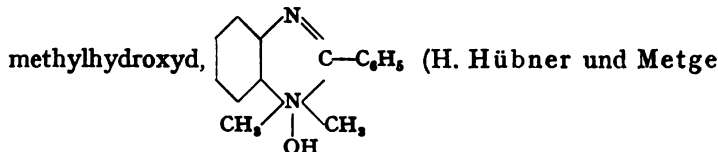
N-Dimethyl-dihydromethylketoliniumjodid,



(E. Bamberger und H. Sternitzki, B. **26**, 1295), ungemein bitter. Aus N-Methyl-dihydromethylketol mit Methyljodid.

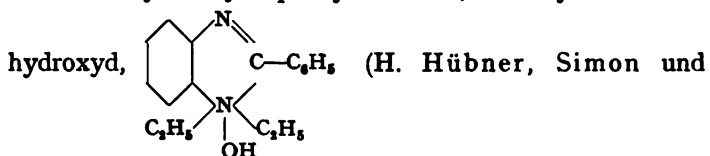
b) Benzimidazole.

Benzenyldimethyl-o-phenylendiamin, 2-Phenylbenzimidazol

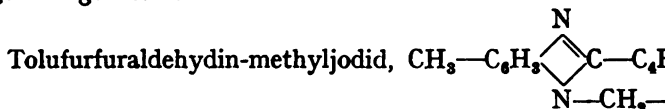


356), bitter. 2-Phenylbenzimidazol wird mit Methyljodid 180° erhitzt. Man erhält das Perjodid $C_{15}H_{15}N_2J \cdot J_2$. Kochen mit Wasser und Bleihydroxyd in das Jodid $C_{15}H_{15}N_2J$. Aus diesem wird die Ammoniumbase mit Kalilauge frei gemacht.

Benzenyldiäthyl-o-phenylendiamin, 2-Phenylbenzimidazol



A. 210, 360), sehr bitter. Man erhitzt 2-Phenylbenzimidazol mit Äthyljodid 8 Stunden auf 200°. Das entstandene Superjodid wird mit Bleihydroxyd in das Jodid der Base verwandelt und letztere mit Kalilauge frei gemacht.

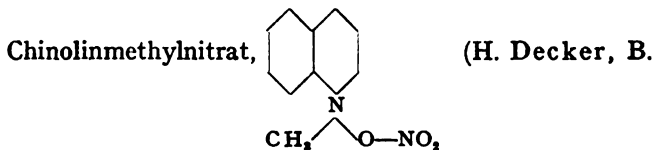


(A. Ladenburg und L. Rügheimer, B. 11, 1658), zeichnen sich durch einen außerordentlich bitteren Geschmack, der dem Chinolin nahe kommt, aus“. Man kondensiert gleiche Mengen von Toluolaldehyd und o-Phenylendiamin-chlorhydrat in wässriger Lösung zu Benzimidazol. An dieses wird in bekannter Weise Methyljodid gelagert.

c) Pyridin- und Chinolinbasen.

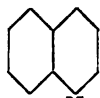
Methylnicotin (C. Stahlschmidt, A. 90, 223), bitter. Man erhält man mit Methyljodid das Dijodmethylat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 J_2$, aus dem man mit Silberoxyd die Base frei macht.

Äthylnicotin (A. v. Planta und A. Kekulé, A. 87, 50), bitter. Durch Erwärmen von Nicotin mit Äthyljodid entsteht das Dijodmethylat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_2H_5J$, aus dem man mit Silberoxyd die Base freimacht.



sehr bitter. Man behandelt Chinolinjodmethylat mit Salpetersäure ($d = 1,4$).

Äthoxylchinolinchlorid,

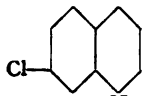


(A. Wurtz, C. r.



95, 263), bitter. Man erhitzt Chinolin mit Äthylenchlorhydrin und Wasser auf 100° .

7-Chlorchinolinjodmethylat,

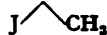
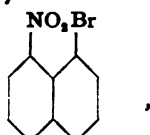


(W. La Coste und

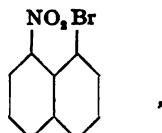


J. Bodewig, B. 17, 927), sehr bitter. Aus 7-Chlorchinolin mit Methyljodid.

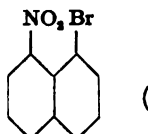
4-Brom-5-nitrochinolin-jodmethylat,



4-Brom-5-nitrochinolin-chlormethylat,



4-Brom-5-nitrochinolin-jodäthylat,

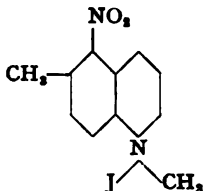


(A. Claus und



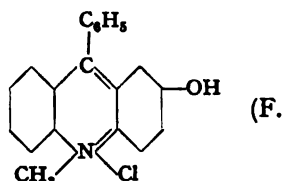
H. Decker, J. pr. N. F. 39, 304, 305, 306). „Alle bis jetzt dargestellten Halogenadditionsprodukte des α -Nitro- γ -bromchinolins besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.“ Man erwärmt z. B. die Base mit Methyljodid auf $130-140^\circ$ usw.

5-Nitro-6-toluchinolin-jodmethylat,



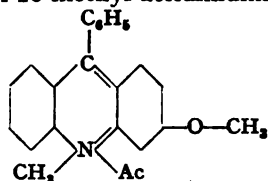
(E. Noel-

2-Oxy-9-phenyl-methylacridiniumchlorid,

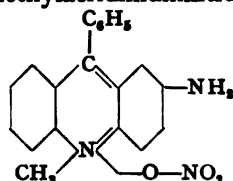


Kehrmann und A. Stépanoff, B. **41**, 4139), bitter. Benzoylamino-diphenylamin wird mit Benzoësäure und Chlorzink verschmolzen. Das entstandene 2-Oxy-9-phenylacridin wird acetyliert, die Acetylverbindung mit Dimethylsulfat behandelt und das Ammoniumsalz mit konz. Salzsäure erwärmt.

3-Methoxy-9-phenyl-10-methyl-acridiniumsalze,

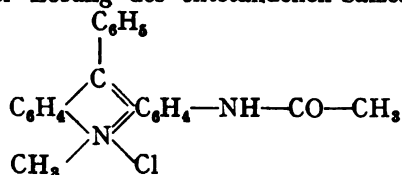


(F. Kehrmann und Zd. Matusinsky, B. **45**, 3503), intensiv bitter.
2-Amino-9-phenyl-methylacridiniumnitrat und andre Salze,



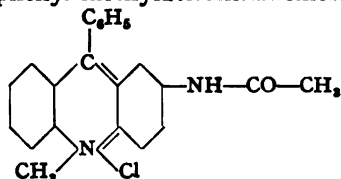
(F. Kehrmann und A. Stépanoff, B. **41**, 4138), stark bitter. Benzoylamino-diphenylamin wird mit Benzoësäure und Chlorzink verschmolzen. Hauptprodukt ist nach geeigneter Verarbeitung 2-Amino-9-phenylacridin. Dieses wird acetyliert und die Acetylverbindung mit Dimethylsulfat behandelt. Aus der Lösung des entstandenen Salzes

wird mit Kochsalz das Chlorid



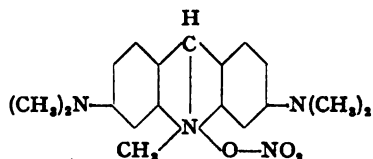
(siehe unten) ausgefällt. Durch Eindampfen mit Salzsäure spaltet man die Acetylgruppe ab. Dann neutralisiert man mit Ammoncarbonat und fällt mit Salpeter obiges Nitrat aus.

2-Acetamino-9-phenyl-methylacridiniumchlorid,



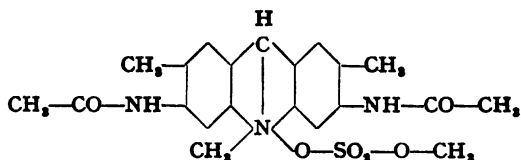
(F. Kehrmann und A. Stépanoff, Bl. **41**, 4137), stark bitter. Darstellung siehe oben.

3,6-Tetramethyldiamino-10-methylacridiniumnitrat,



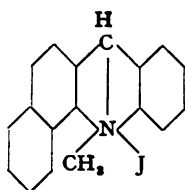
(Fr. Ullmann und A. Marić, B. **34**, 4315), stark bitter. Tetramethyldiaminoacridin wird in Toluollösung mit Dimethylsulfat behandelt. Das Salz wird mit Salpeter umgesetzt.

2,7,10-Trimethyl-3,6-diacetamino-methylacridinium-methylsulfat,



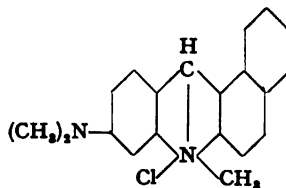
(Fr. Ullmann und A. Marić, B. **34**, 4307), stark bitter. 2,7-Dimethyl-3,6-diacetaminoacridin wird in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat behandelt.

2, 1-Naphthacridinium-jodmethylat,



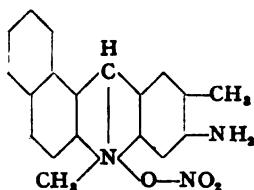
(Fr. Ullmann und A. La Torre, B. **37**, 2925), intensiv bitter. Naphthacridin wird mit Dimethylsulfat behandelt. Das Salz wird mit Jodkalium umgesetzt.

3'-Dimethylamino-10'-methyl-1, 2-naphthacridiniumchlorid,



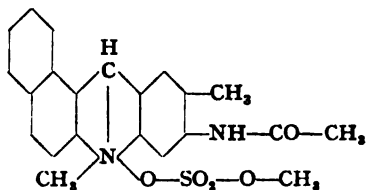
(Fr. Ullmann und A. Marić, B. **34**, 4321), intensiv bitter. Dimethylaminonaphthacridin wird in Xylollösung mit Dimethylsulfat behandelt. Das Salz wird mit Kochsalz umgesetzt.

2', 10-Dimethyl-3'-amino-1, 2-naphthacridinium-nitrat,



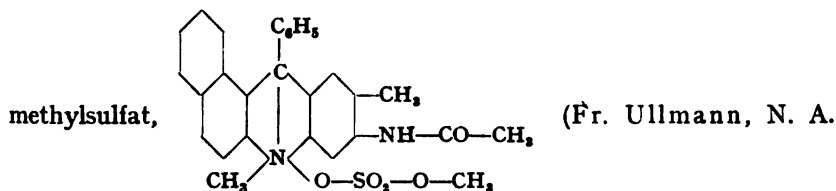
(Fr. Ullmann und E. Naef, B. **33**, 2474), intensiv bitter. Die entsprechende Acetylverbindung wird verseift, oder die Base wird direkt mit Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung alkyliert. Das Salz wird mit Salpeter umgesetzt.

2', 10-Dimethyl-3'-acetamino-1, 2-naphthacridinium-methylsulfat,



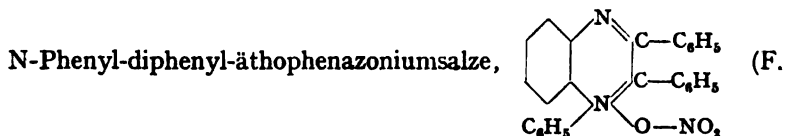
(Fr. Ullmann und E. Naef, B. **33**, 2470), intensiv bitter. Auch das entsprechende Jodmethylat schmeckt bitter. Die Alkylierung erfolgt in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat.

2', 10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1, 2-naphthacridinium-



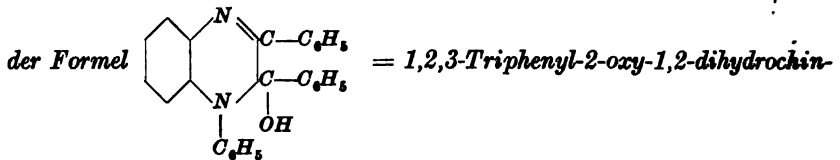
Rocovitzka und M. Rozenband, B. **35**, 322), bitter. Aus Methylacetamino-phenylnaphthacridin und Dimethylsulfat bei 150° in Nitrobenzollösung.

e) Chinoxaline, Phenazine, Naphthophenazine.

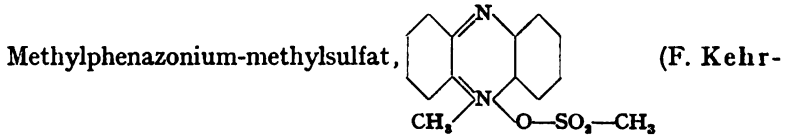


Kehrmann und J. Messinger, B. **24**, 1240; F. Kehrmann und C. Natcheff, B. **31**, 2425). Die Salze — Chlorid, Nitrat, Sulfat und Chromat — schmecken äußerst bitter. Man mischt alkoholische Lösungen von Benzil und o-Aminodiphenylamin, gibt Salzsäure (1 Mol) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade.

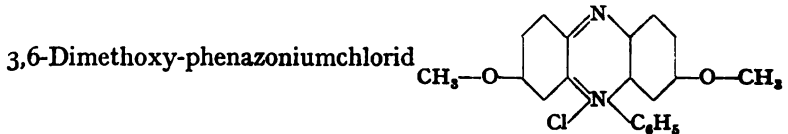
Die freie Base ist keine Azoniumverbindung, sondern entspricht



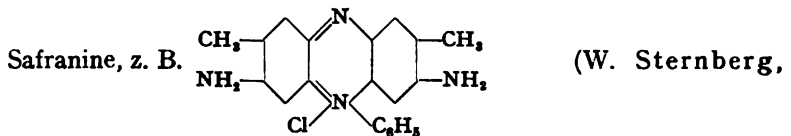
oxalin (F. Kehrman und M. Woulfson, B. 32, 1043; A. Hantzsch und M. Kalb, B. 32, 3128). Sie ist geschmacklos.



mann und E. Havas, B. 46, 342), schwach bitter, bald darauf heftig beißend und die Schleimhäute reizend.

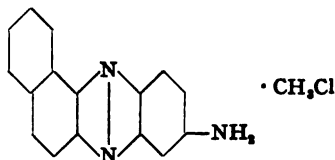


(F. Kehrman und X. Vogt, A. 372, 353), stark bitter. Safranolemethyl-ester wird in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat behandelt. Das Salz wird mit Kochsalz umgesetzt.



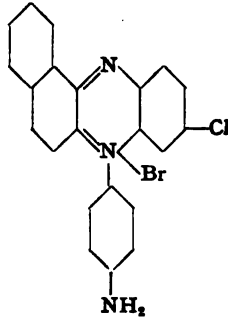
Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., 1905, 271), bitter. Aminoazotoluol (aus o-Toluidin) wird zu einem Gemisch von Toluylendiamin und o-Toluidin reduziert. Dieses wird mit Kaliumbichromat und mit o-Toluidin (oder Anilin usw.) versetzt. Man erhitzt zum Kochen und salzt den Farbstoff aus.

3-Amino-naphthophenazonium-chlormethylat,



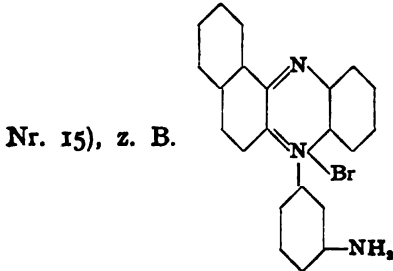
(Fr. Ullmann und J. S. Ankersmit, B. 38, 1814), stark bitter. Acetaminonaphthophenazin wird in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat auf 180° erhitzt. Man verseift mit rauchender Salzsäure.

3-Chlor-N-p-aminophenyl-naphthophenazoniumbromid,



(F. Kehrmann und S. Krazler, B. **34**, 1107), bitter. 3-Chlor-6-amino-13-acetamino-phenyl-naphthophenazoniumchlorid wird entamidiert. Das Reaktionsprodukt wird als Eisensalz isoliert. Dann stellt man das Bromid her, spaltet die Acetylgruppe mittels Schwefelsäure ab und fällt die Ammoniumverbindung mit Natriumbromid aus.

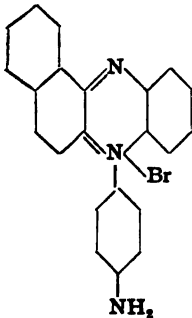
N-m-Aminophenyl-naphthophenazoniumsalze (Isorosindulinbase



(F. Kehrmann und P. Nüesch,

B. **34**, 3102), bitter. Das Bromid der Acetylverbindung wird mit Schwefelsäure verseift.

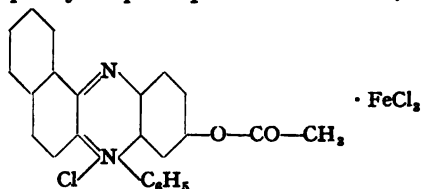
N-p-Aminophenyl-naphthophenazoniumbromid (Isorosindulin Nr. 14.)



(F. Kehrmann und E. Ott, B. **34**, 3097), bitter.

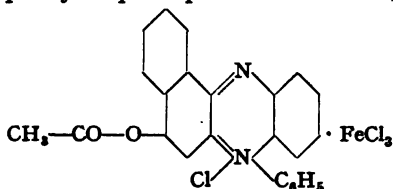
Die Acetylverbindung wird mit Schwefelsäure verseift. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Bromnatrium.

3-Acetoxy-N-phenyl-naphthophenazoniumsalsze, z. B.



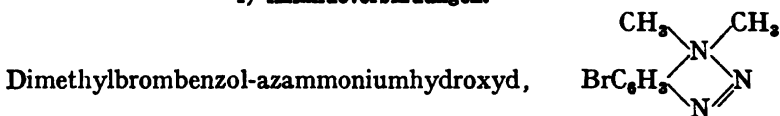
(F. Kehrmann und K. L. Stern, B. **41**, 15), deutlich bitter. Aus Diacetylleuko-isorosindulin mit heißem Eisessig und Eisenchlorid.

6-Acetoxy-N-phenyl-naphthophenazoniumsalsze, z. B.



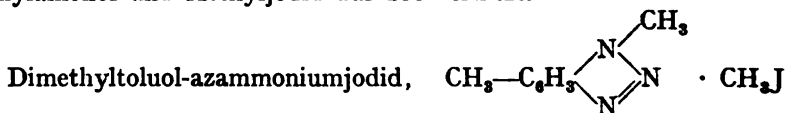
(F. Kehrmann und K. L. Stern, B. **41**, 17), deutlich bitter.
5-Methylimidazol-phenylrosindulinchlorid siehe S. 558.

f) Azimidverbindungen.

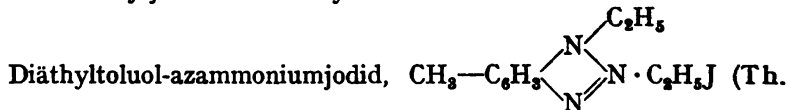


(Th. Zincke und H. Arzberger, A. **249**, 366), besonders nachträglich intensiv bitter, desgleichen das Jodid. Bromazimidobenzol wird mit Methyljodid behandelt.

Dimethyltrichlorbrombenzol-azammoniumjodid, C₆Cl₃BrN₃(CH₃)₂J (Th. Zincke und H. Arzberger, A. **249**, 372), intensiv bitter. Acetyl-bromazimidobenzol gibt bei sukzessiver Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure Trichlorbromazimidobenzol. Letzteres wird mit Methylalkohol und Methyljodid auf 100° erhitzt.

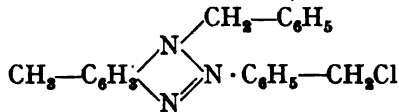


(Th. Zincke und A. Th. Lawson, A. **240**, 123), bitter. Azimidotoluol wird mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° erhitzt.

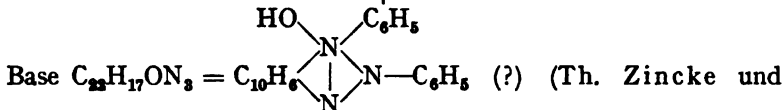


Zincke und A. Th. Lawson, A. **240**, 130), bitter. Das Silbersalz des Aziminotoluols wird mit Äthyljodid und etwas Alkohol behandelt.

Dibenzyltoluol-azammoniumchlorid,



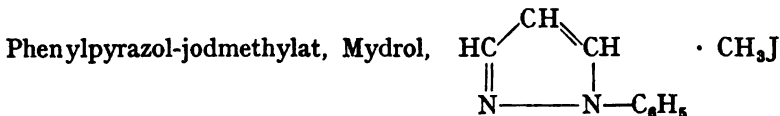
(Th. Zincke und A. Th. Lawson, A. **240**, 131), bitter. „Die löslichen Salze der Toluolazammoniumbasen sowie die Hydroxyde zeichnen sich durch einen bitteren Geschmack aus, der bei den Benzylverbindungen intensiver ist als bei den Methylverbindungen.“ Azimidotoluol wird mit Benzylchlorid und Alkohol mehrere Stunden auf 140° erhitzt.



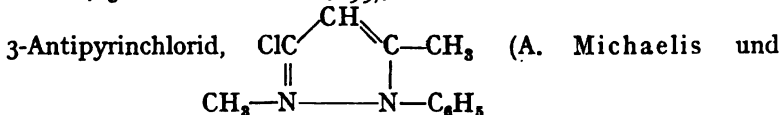
A. Th. Lawson, B. **20**, 1174), bitter. „Die Ähnlichkeit mit den Azammoniumverbindungen prägt sich namentlich in dem intensiv bitteren Geschmack der Salze usw. . . . aus.“ Man oxydiert Benzolazo- β -phenylnaphthylamin mit Chromsäure in Eisessiglösung. Aus dem Chlorid wird die Base mit Silberoxyd freigemacht.

Erwärmt man das Chlorid mit Wasser oder Kalilauge, so entsteht eine neue Base $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}_3$. Diese gibt bei der Oxydation wieder ein Ammoniumsalz $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$, das sehr bitter schmeckt und dem Ausgangsmaterial ähnlich ist.

g) Basen sonstiger Ringsysteme.



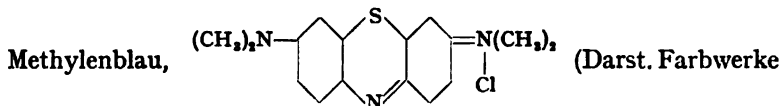
(E. Merck, Jahresbericht **1896**, 99), bitter.



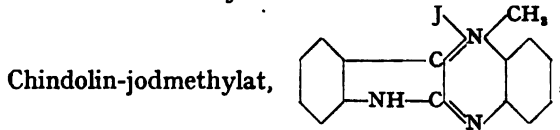
C. Mayer, A. **338**, 291), bitter. Aus 3-Antipyryn und Phosphoroxychlorid bei $115-120^\circ$ im Druckrohr.



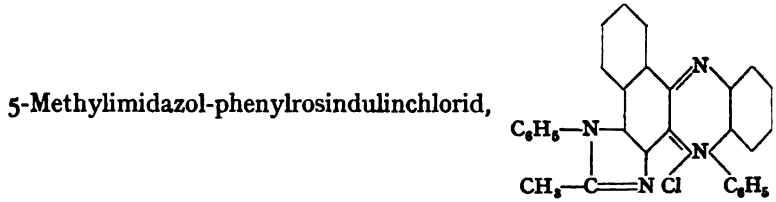
berger, Arch. sc. phys. nat., Genf. [4] **6**, 384; C. **1898**, II, 1050), bitter. Nitroformazan wird mit Alkali behandelt.



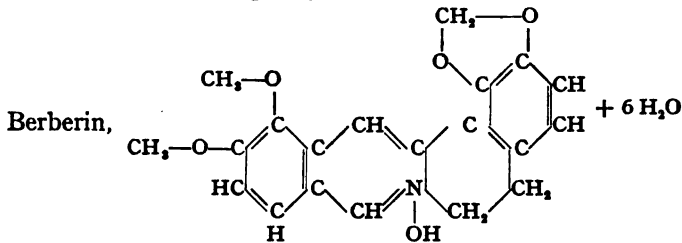
vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 38573, Kl. 22, 25. Dezember 1885), bitter. Eine Mischung von Dimethyl-p-phenylendiamin, Dimethylanilin-chlorhydrat und Natriumthiosulfat wird mit Bichromat oxydiert.



Chindolin-jodäthylat, $C_{16}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5J$ (Fr. Fichter und R. Boehringer, B. **39**, 3941), intensiv bitter. Chindolin wird mit der gleichen Menge Methyljodid und der doppelten Menge Methylalkohol 4 Stunden auf 120° erhitzt.

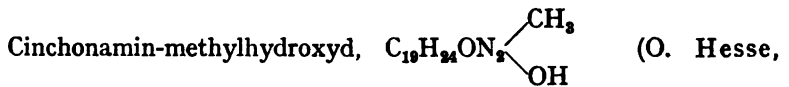


(Fr. Kehrmann und G. Barche, B. **33**, 3073), bitter. Aus dem Chlorür des 5-Acetamino-phenylrosindulins beim Umkrystallisieren.

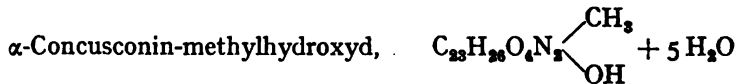


(Buchner, A. **24**, 228; W. A. Merrill, Am. Journ. of Pharm. **1862**, 503; J. **1864**, 452), starker, reiner, *lang anhaltender*, bitterer Geschmack. Darstellung aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, aus Holz von *Coscium fenestratum*, aus der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*.

b) Basen unbekannter Konstitution.

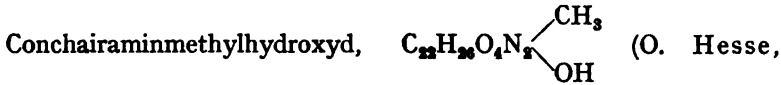


A. **225**, 229), sehr bitter. Cinchonamin wird in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid behandelt. Base wird mit Silberoxyd freigemacht.

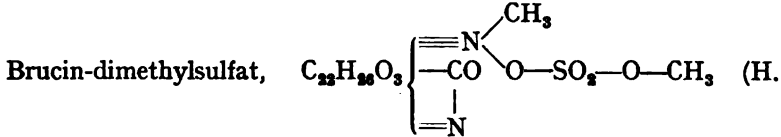


(O. Hesse, A. **225**, 239, 241), *anfangs geschmacklos, später schwach*

bitter. Concusconin scheidet mit Methyljodid in alkoholischer Lösung das α -Jodmethylat ab, das über das Sulfat mit Baryt in die Base verwandelt wird.

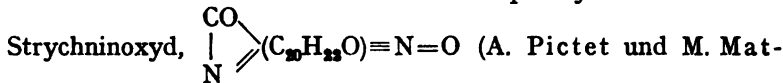


A. 225, 250), bitter. Aus dem Jodid mit Silberoxyd.



Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3041, 3046), stark bitter. Bisapomethylbrucin wird unter Kühlung mit Natronlauge und Dimethylsulfat geschüttelt.

Brucinoxyd, $C_{22}H_{26}O_5N_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (A. Pictet und G. Jenny, B. 40, 1172). Selbst bei großer Verdünnung schmeckt die Lösung intensiv bitter. Aus Brucin mit Wasserstoffsperoxyd.



tisson, B. 38, 2783), intensiv bitter. Man erwärmt gepulvertes Strychnin mit ca. 10 Teilen 3proz. Wasserstoffsperoxyd gelinde auf dem Wasserbade.

Äthoxylstrychnin, $HO-CH_2-CH_2(C_{21}H_{23}O_2N_2)-OH + 2\frac{1}{2}H_2O$ (R. Messel, A. 157, 7), geschmacklos.

Die freie Base war nicht rein!

Äthoxylstrychninchlorid,



Äthoxylstrychninjodid, $HO-CH_2-CH_2(C_{21}H_{22}O_2N_2)J,$

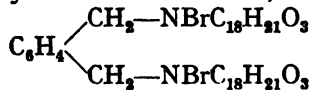
Äthoxylstrychninsulfat,



ferner Ferrocyanhydrat und Nitrat (R. Messel, A. 157, 7-14). Sämtliche Salze haben einen eigentümlichen, anfangs süßlichen, dann *scharf* bitteren Geschmack. Chlorid: Die äußerste Grenze der Wahrnehmbarkeit schien bei einer Verdünnung von 1 Teil zu 7000 Teilen Wasser erreicht. „Das Strychninoxyäthylchlorid schmeckt anfangs süß und hat einen bitteren Nachgeschmack; bei sehr starker Verdünnung bemerkte ich nur den süßen Geschmack.“ 10 gr gepulvertes Strychnin, 2,4 gr Äthylchlorhydrin und etwas Weingeist werden im Druckrohr 1 Tag auf 120-140° erhitzt. Aus dem Chlorid erhält man die übrigen Salze auf bekannte Weise.

Curin (S. 535) hat ähnlichen Geschmack und dürfte konstitutionell mit Strychnin verwandt sein!

Dibebeerin-o-xylylenammoniumbromid,



(M. Scholtz, Ar. **236**, 539), bitter *und beißend*. Bebeerin wird in Chloroformlösung mit o-Xylylenbromid behandelt.

Galipin-jodmethylat, $C_{20}H_{21}O_3N \cdot CH_3J$ (H. Beckurts und P. Nehring, Ar. **229**, 601), stark bitter. Alkaloid aus Angosturarinde wird mit Methyljodid behandelt.

Cusparin-jodmethylat, $C_{20}H_{19}O_3N \cdot CH_3J$ (H. Beckurts und P. Nehring, Ar. **229**, 608), intensiv bitter. Alkaloid aus Angosturarinde wird mit Methyljodid behandelt.

Cusparidin-jodmethylat, $C_{19}H_{17}O_3N \cdot CH_3J$ (H. Beckurts und P. Nehring, Ar. **229**, 612), sehr bitter. Alkaloid aus Angosturarinde wird mit Methyljodid behandelt.

B. Betaine.

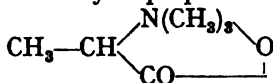
Zur Darstellung geht man entweder von tertiären Basen aus, an die man Halogenfettsäuren anlagert, oder von Aminosäuren, die man der Alkylierung unterwirft. Beide Prozesse bieten gemeinhin wenig Schwierigkeiten.

Betaine schmecken — mit sehr bemerkenswerten Ausnahmen, siehe S. 542 — **bitter**. Die Ausnahmen sind so zahlreich, daß eine gründliche Durchforschung des Gebietes wünschenswert ist.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$$

Betain, $N(CH_3)_3-CH_2-CO$ (A. Husemann und W. Marmé, A. Spl. **3**, 246; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., physiol. Abt., Spl. **1905**, 217), *scharf* (H. und M.); süßlich (St.). Darstellung aus Rübensaft, Melasse usw.

α -Homobetain, Trimethyl- α -propiobetain,



(J. W. Brühl, B. **9**, 37), *gewürzhaft und* sehr süß. α -Chlorpropionsäureäther wird mit überschüssigem wasserfreiem Trimethylamin 12 Stunden im Druckrohr im Wasserbade (oder auch mit verdünntem Alkohol) erhitzt. Man dampft ein, kocht die Chloride mit Barytwasser, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus usw.

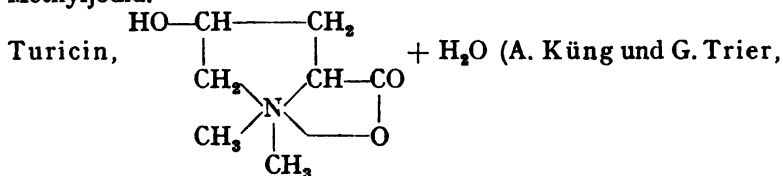
Trimethyl- α -aminobutyrobetain, C_4H_9-CH $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3)_3 \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad \quad \quad | \end{array}$ (E. Du-

villier, Bl. [2] **48**, 3), bitter. α -Brombuttersäureäther wird mit überschüssigem Trimethylamin behandelt usw.

Stachhydrin, $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH \quad \quad \quad N \quad \quad \quad CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ CO-O \quad \quad \quad CH_3 \end{array} + H_2O$ (E. Schulze und

G. Trier, H. **67**, 59; E. Jahns, B. **29**, 2065; A. v. Planta und E. Schulze, B. **26**, 939; K. Yoshimura und G. Trier, H. **77**, 298), *un-*

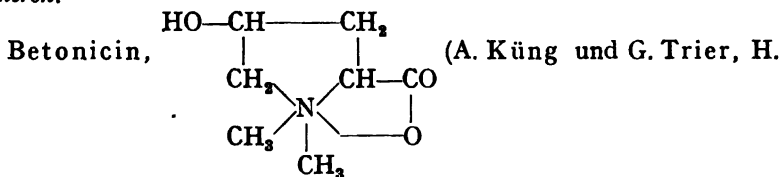
angenehm süßlich. Aus den Knollen von *Stachys tuberosa* oder den Blättern der Orange (*Citrus aurantium*); synthetisch aus Hygrinsäure mit Methyljodid.



H. 85, 208, 212, 215; A. Küng, H. 85, 219), süß. Aus den getrockneten Blättern von *Betonica officinalis* gewinnt man in üblicher Weise ein in kaltem Eitelalkohol schwer lösliches Betaingemisch. Die freien Basen werden in der nötigen Menge siedendem 90—95 proz. Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt das schwerlösliche Turicin aus. Der Prozeß wird nötigenfalls mit den Substanzen der Mutterlauge wiederholt, bis deren Rechtsdrehung nicht mehr erheblich ist. Dann führt man die gelösten Basen in die Chloride über und trennt diese mit Eitelalkohol weiter. Man erhält jetzt relativ leicht krystallisiertes Betonicin-chlorhydrat, während Turicinsalz gelöst bleibt.

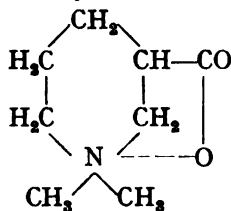
Beide Betaine entstehen auch durch erschöpfende Methylierung des natürlichen Oxyprolins. Dieses wird in verdünntem Holzgeist gelöst und abwechselnd mit alkoholischer Kalilauge und Methyljodid behandelt, bis bei Überschuß an letzterem die alkalische Reaktion erhalten bleibt (1½ fache Menge d. Th.). Zum Schluß kocht man noch eine Stunde, evt. nach erneuter Zugabe der Reagenzien. Man dampft nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne, löst die Betainsalze mit kochendem Eitelalkohol und trennt sie wie oben angegeben.

Turicin und Betonicin sind stereoisomer, aber keine Spiegelbildisomeren.



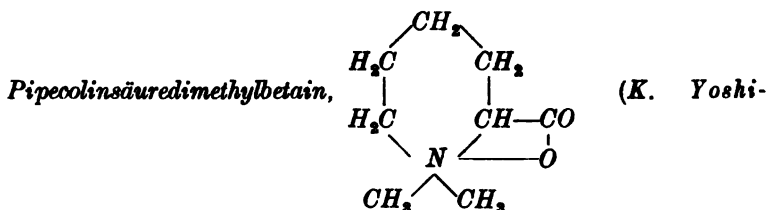
85, 208, 212; A. Küng, H. 85, 217, 219), süß. Darstellung siehe oben (Turicin).

Nipecotinsäuredimethylbetain,

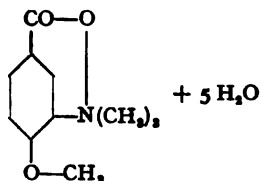


(K. Yoshimura, H. 78, 157), süßlich. Arecolin-chlorhydrat wird

mit Barytwasser verseift, das Arecaidin mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Dann methyliert man mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali.

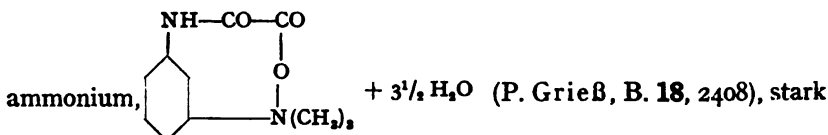


mura, H. 78, 158), nicht süß. *Pipecolinsäure* wird methyliert.
Trimethylanisbetain, Trimethylaminoanissäure,



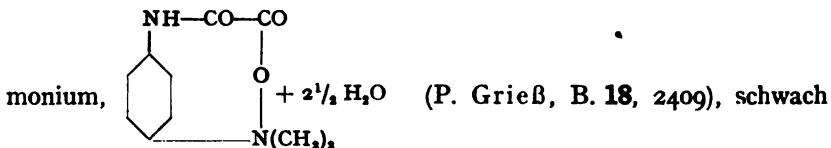
(P. Griess, B. 6, 587), bitter. Ein Gemisch von 3-Aminoanissäure und Methyljodid (3 Mol) bleibt mehrere Tage mit Kalilauge stehen.

m-Phenyltrimethyloxamidsäure, *m*-Oxalaminotrimethylphenol-

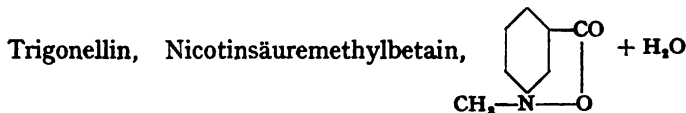


bitter. *m*-Phenylnoxaminsäure bleibt mit wässriger Kalilauge, Methylalkohol und 2 Teilen Methyljodid 8 Tage stehen.

p-Phenyltrimethyloxamidsäure, *p*-Oxalaminotrimethylphenolam-



bitter. Wird analog der isomeren *m*-Verbindung erhalten.



(E. Jahns, B. 18, 2521; A. Kirpal, M. 22, 365), schwach salzig. Aus Bockshornsamensamen (*Trigonella taenum graecum*). Nicotinsäure-jodmethylat wird mit Silberoxyd behandelt.

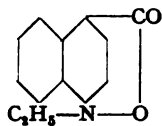
Picolinsäureäthylbetain,  (H. Meyer, M. 15, 170;

24, 199), süß, hinterher etwas bitter. Picolinsäureäthylester wird mit Äthyljodid 1—2 Stunden auf 90° erwärmt. Das Jodäthylat wird mit Silberoxyd behandelt. Picolinsäure wird mit Äthyljodid und Sodalösung erwärmt usw.

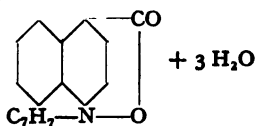
Auch picolinsaures Cadmium schmeckt süß (S. 626).

Cinchoninsäuremethylbetain,  (Ad. Claus, A. 270,

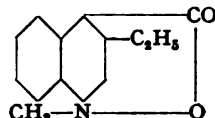
347), intensiv bitter. Cinchoninsäure wird mit Methyljodid einige Stunden im Druckrohr auf 120—130° erhitzt. Das Jodmethylat wird mit Silberoxyd zerlegt.

Cinchoninsäureäthylbetain,  (Ad. Claus, A. 270,

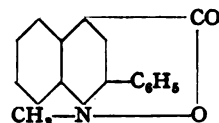
352), *unangenehm* bitter. Darstellung analog der des Methylbetains. Cinchoninsäurebenzylbetain, Benzylcinchoninsäurebetain,



(Ad. Claus und Th. Muchall, B. 18, 364), intensiv bitter. Cinchoninsäure wird mit Benzylbromid auf 150—160° erhitzt. Das Brombenzylat wird mit Wasser erwärmt.

3-Äthylcinchoninsäuremethylbetain, 

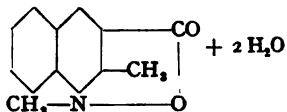
(B. Mulert, B. 39, 1905), „zeigt den eigentümlich bitteren Geschmack der Betaine“. 3-Äthylcinchoninsaures Silber wird mit der berechneten Menge Methyljodid 2—3 Stunden im Wasserbade erwärmt.

2-Phenylcinchoninsäuremethylbetain,  (Ad.

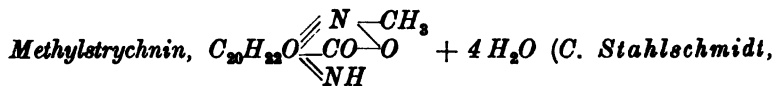
Claus und G. Büttner, A. 276, 284). „Das Betain besitzt wie

alle derartigen Verbindungen einen außerordentlich bitteren Geschmack.“ Darstellung in bekannter Weise.

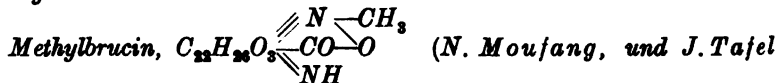
Chinaldin-3-carbonsäuremethylbetain,



(Ad. Claus und J. Steinitz, A. **282**, 127), intensiv bitter. Aus dem Chlormethylat mit Silberoxyd.



P. **108**, 513; J. Tafel, B. **23**, 2733), nicht bitter. Man lagert Methyljodid an Strychnin an usw.

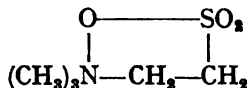


A. **304**, 42; H. Leuchs und R. Anderson, B. **44**, 3047), so gut wie geschmacklos. Aus Brucinmethyljodid mit Silberoxyd; aus Brucindimethylsulfat mit Natronlauge.

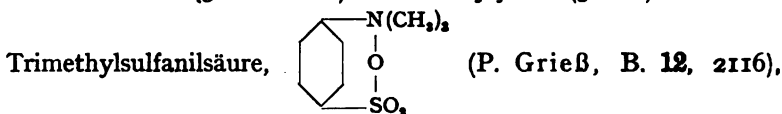
Acetylmethylbrucin, $C_{26}H_{32}O_6N_2$ + 5H₂O (E. Leuchs und R. Anderson, B. **44**, 3048), stark bitter. Man kocht Methylbrucin mit Essigsäureanhydrid und Natriumsulfat.

Verbindungen $C_{12}H_{22}N_2O_3$ und $C_{12}H_{22}N_2O_5$ (K. Tageda, Arch. d. Physiol. **133**, 365; C. **1910**, II, 675). Die Chloride schmecken süß-sauer. Die Substanzen wurden aus dem Harn mit Phosphor vergifteter Hunde durch Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die Reindarstellung ist sehr kompliziert.

Taurobetain, Trimethyltaurin,

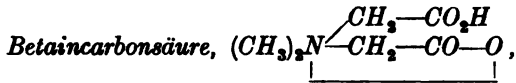
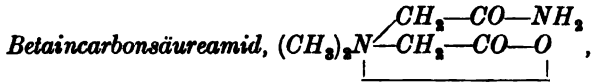


(E. Schmidt und W. Wagner, A. **337**, 63; Darst. J. W. James, J. pr. N.F. **31**, 418; L. Brieger, H. **7**, 36), süß. Man erhitzt 16 g β -Chloräthylsulfosaures Trimethylamin mit 20 ccm 25proz. Trimethylaminlösung im Druckrohr auf 160°. Man behandelt Taurin mit methylalkoholischem Kali (3 Mol KOH) und Methyljodid (5 Mol).



nur äußerst schwach bitter. Man läßt Sulfanilsäure mit Kalilauge, Methylalkohol und Methyljodid einige Zeit in der Kälte stehen.

Es wäre interessant, weitere süßschmeckende Betaine kennen zu lernen. Von zahlreichen Betainen fehlen Geschmacksangaben, so z. B. von denen, die J. v. Braun (B. **41**, 2125—2129) dargestellt hat:



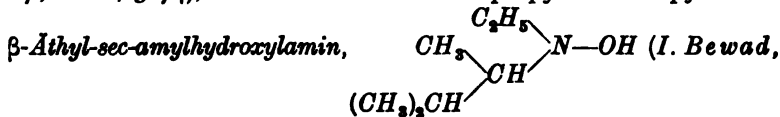
c) Hydroxylamine.

Wir fügen hier die dialkylierten Hydroxylaminbasen ein. Sie haben durchaus den chemischen Charakter der Ammoniumbasen und sind ihnen auch in bezug auf den Geschmack ähnlich. Gemeinsam ist

beiden Körperklassen die Gruppierung $\begin{array}{l} \text{Alkyl} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{Alkyl} \end{array}$. Die Valenz des Stickstoffes scheint von nebensächlicher Bedeutung zu sein.

β -Diäthylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{OH}$ (I. Bewad, J. pr. N.F. **63**, 109), bitter *ätzend*.

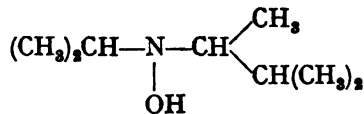
β -Dipropylhydroxylamin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-\text{OH}$ (I. Bewad, J. pr. N.F. **63**, 107; B. **40**, 3074), *ätzend* bitter. Aus Zinkpropyl und Propylnitrat.



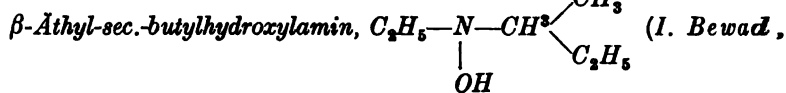
J. pr. N.F. **63**, 209; B. **40**, 3078), *ätzend*.

β -Diisopropylhydroxylamin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-\text{OH}$ (I. Bewad, B. **40**, 3067), *kaustisch* bitter. Man läßt auf 34 g Isopropylzinkjodid 5 g Isoamylnitrit bei Gegenwart von 46 g Eiteläther unter Eiskühlung einwirken. Nach 3 Wochen gießt man in Eiswasser, destilliert mit Wasserdampf über und dampft nach Zusatz von Salzsäure ein. •

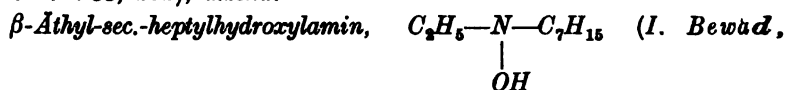
β -Isopropyl-sec.-amylhydroxylamin,



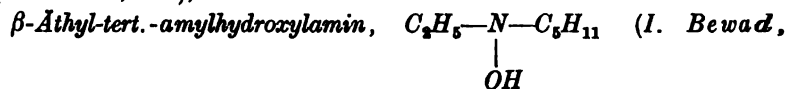
(I. Bewad, B. **40**, 3068), *kaustisch* bitter. Aus Nitroäthan und Isopropylzinkjodid.



J. pr. N.F. 63, 202), ätzend.



J. pr. N.F. 63, 216), ätzend.



J. pr. N.F. 63, 223), ätzend.

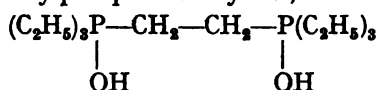
2. Phosphoniumbasen.

Die Darstellung geschieht ganz analog der der Ammoniumverbindungen durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf tertiäre Phosphine. Aus den Haloiden macht man die Base mit Silberoxyd ein.

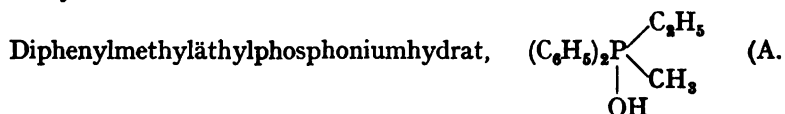
Phosphoniumbasen und ihre Salze schmecken bitter.

Tetraäthylphosphoniumhydrat, $(C_2H_5)_4P-OH$ (A. Cahours und A. W. Hofmann, A. 104, 15), bitter, an Phosphor erinnernd. Man lagert an Triäthylphosphin in ätherischer Lösung Äthyljodid an. Die Base wird mit Silberoxyd erhalten.

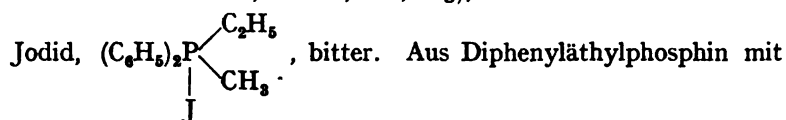
Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydrat,



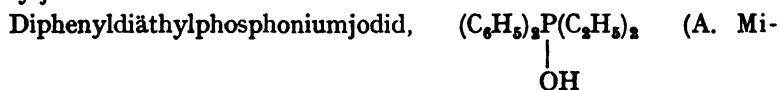
(A. W. Hofmann, A. Spl. 1, 145, 275), bitter. Aus Triäthylphosphin und Äthylenbromid usw.



Michaëlis und A. Link, A. 207, 211, 215), intensiv bitter.



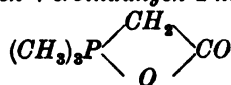
Methyljodid usw.



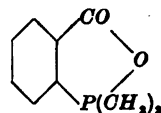
chaelis und H. v. Soden, A. 229, 310), intensiv bitter. Aus Triphenylphosphin und Methyljodid.

Methyltriphenylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ | J \end{matrix}$ (A. Michaelis und H. v. Soden, A. **229**, 310), intensiv bitter. Aus Triphenylphosphin und Methyljodid.

Triphenylbenzylphosphoniumsalze, $(C_6H_5)_3P \begin{matrix} \diagup CH_2-C_6H_5 \\ | Cl \end{matrix}$ (Br, J, NO_3 usw.) (A. Michaelis und H. v. Soden, A. **229**, 319). „Sämtliche Verbindungen haben einen intensiv bitteren Geschmack.“ Man lagert Benzylchlorid an Triphenylphosphin an. Aus dem Chlorid erhält man durch Umsetzung mit Kaliumbromid, -jodid und -nitrat die anderen Salze.
Von den interessanten Verbindungen Phosphobetain,



(A. H. Meyer, B. **4**, 736), und Trimethylphosphobenzbetain,



(A. Michaelis und L. Czimatis, B. **15**, 2019), wird kein Geschmack angegeben.

3. Arsoniumverbindungen.

Darstellung genau wie die der Ammonium- und Phosphoniumverbindungen.

Arsoniumbasen und ihre Salze schmecken bitter.

Arsentriäthylbromid, $(C_2H_5)_3AsBr_2$ (H. Landolt, A. **92**, 370), bitter. Arsentriäthyl wird in alkoholischer Lösung mit Brom behandelt.

Arsentriäthylsulfid, $(C_2H_5)_3AsS$ (H. Landolt, A. **89**, 326), bitter. Man kocht Arsentriäthyl in ätherischer Lösung mit Schwefelblumen.

Tetraäthylarsoniumjodid, Arsenäthylumjodid, $(C_2H_5)_4AsJ$ (H. Landolt, A. **89**, 330), bitter. Aus Arsentriäthyl mit Äthyljodid.

Tetraäthylarsoniumchlorid, $(C_2H_5)_4AsCl + 4 H_2O$ (H. Landolt, A. **89**, 332), bitter. Aus der in üblicher Weise erhaltenen Base mit Salzsäure.

Tetraäthylarsoniumbisulfat, $(C_2H_5)_4As \cdot H_2SO_4$ (H. Landolt, A. **89**, 333), erst sauer, dann bitter. Aus dem Jodid mit Silbersulfat.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid, $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2$ (A. Michaelis

$\begin{matrix} | \\ J \end{matrix}$ und A. Link, A. **207**, 204), stark bitter. Man erwärmt Diphenylmethylarsin gelinde mit Methyljodid.

Methyläthyldiphenylarsoniumjodid, $(C_6H_5)_2As \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ | J \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$ (A. Michaelis

und A. Link, A. 207, 196, 200), intensiv bitter. Man erhitzt Methyläthylarsin mit Methyljodid im Druckrohr im Wasserbade oder Diphenylmethylarsin mit Äthyljodid.

4. Stibiniumverbindungen.

Verbindungen des fünfwertigen Antimons schmecken bitter.

Antimontrimethoxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$ (H. Landolt, J. pr. 84, 328, J. 1861, 570), stark bitter. Antimontrimethyl oxydiert sich an der Luft zum Oxyd, das mittels des Sulfates gereinigt wird.

Antimontrimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbS}$, aus Antimontrimethyl mit Schwefel oder aus Antimontrimethoxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten,

Antimontrimethylchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$, aus Antimontrimethyl mit Chlor in Schwefelkohlenstofflösung erhalten,

Antimontrimethylbromid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$, aus Antimontrimethyl mit Brom in alkoholischer Lösung erhalten,

Antimontrimethyljodid, analog gewonnen,

Antimontrimethyloxychlorid, -bromid und -jodid (H. Landolt l. c.). „Die Stibmethylverbindungen zeigen alle einen bitteren Geschmack.“

Tetramethylstibiniumoxydhydrat, Antimontetramethyliumhydrat,
 $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—OH}$

(H. Landolt, A. 84, 50), laugenartig. Aus dem Jodid mit Silberoxyd. „Sämtliche Verbindungen besitzen einen bitteren Geschmack“ l. c. 48.

Tetramethylstibiniumjodid, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—J}$ (H. Landolt, A. 84, 54), salzig, dann bitter. Aus Antimontrimethyl mit Methyljodid.

Bromid, $(\text{CH}_3)_4\text{SbBr}$ (H. Landolt, A. 84, 58), salzig-bitter. Aus dem Jodid mit Quecksilberbromid.

Chlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{SbCl}$ (H. Landolt, A. 84, 59), bitter und salzig. Aus dem Jodid mit Quecksilberchlorid.

Sulfat, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—O—SO}_2\text{—O—Sb}(\text{CH}_3)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (H. Landolt, A. 84, 62), bitter und salzig.

Bisulfat, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—O—SO}_3\text{H}$ (H. Landolt, A. 84, 64), stark sauer, dann bitter.

Nitrat, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—O—NO}_2$ (H. Landolt, A. 84, 66), bitter und zugleich herbe, nicht kühlend,

Carbonat, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—O—CO—O—Sb}(\text{CH}_3)_4$ (H. Landolt, A. 84, 67), bitter und laugenartig.

Bicarbonat, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb—O—CO—OH}$ (H. Landolt, A. 84, 67), bitter.

Antimontriäthoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$ (C. Löwig und E. Schweizer, A. 75, 331; W. Merck, A. 97, 329), stark bitter, sehr ähnlich dem Geschmack des Chininsulfats; intensiv bitter und beißend (M.). Salze bitter, nicht brechenenerregend. Aus Antimontriäthyljodid mit Silberoxyd.

Antimontriäthoxyd-antimonoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ (C. Löwig, A. 88, 323), bitter.

Antimontriäthyljodid, $(C_2H_5)_3SbJ_2$ (C. Löwig und E. Schweizer, A. **75**, 338; G. B. Buckton, J. **1860**, 373). Man erhitzt Antimon mit Äthyljodid auf 140° .

Antimontriäthylsulfid, $(C_2H_5)_3SbS$ (C. Löwig und E. Schweizer, A. **75**, 336), schwach bitter. Aus Antimontriäthyl mit Schwefel oder aus Antimontriäthylxyd mit Schwefelwasserstoff.

Tetraäthylstibiniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4Sb-OH$ (R. Löwig, A. **97**, 327), *stark alkalisch und intensiv bitter*. Aus dem Jodid mit Silberoxyd.

Tetraäthylstibiniumjodid, $(C_2H_5)_4SbJ + 1\frac{1}{2} H_2O$ (R. Löwig, A. **97**, 323), intensiv bitter. Man erhitzt Antimontriäthyl mit Jodäthyl und Wasser in Kohlensäureatmosphäre im Druckrohr.

Chlorid, $(C_2H_5)_4SbCl$ (R. Löwig, A. **97**, 325), intensiv bitter. Aus dem Jodid mit Quecksilberchlorid.

Antimontriisoamylxyd, $(C_5H_{11})_3SbO$ (F. Berlé, A. **97**, 318), bitter, *etwas metallisch und langanhaltend*. Man läßt eine ätherische Lösung von Antimontriisoamyl an der Luft verdunsten.

Antimontriisoamylchlorid, $(C_5H_{11})_3SbCl_2$ (F. Berlé, A. **97**, 318), *eigentümlich, dem Antimontriisoamyl ähnlich*.

Antimontriisoamylnitrat, $(C_5H_{11})_3Sb(NO_2)_2$ (F. Berlé, A. **97**, 320), *eigentümlich metallisch*.

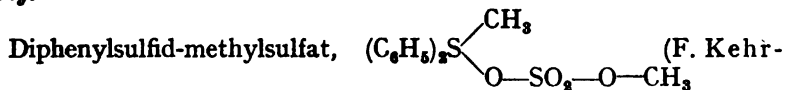
5. Schwefel- und Selenverbindungen.

Verbindungen mit vierwertigem Schwefel schmecken bitter oder auch salzig.

a) Sulfiniumbasen, Selenbasen.

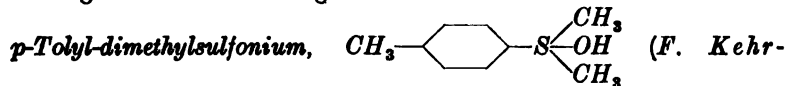
Die Frage, ob Methylenblau den Sulfinium- oder Ammoniumverbindungen zuzurechnen ist, ist noch nicht entschieden. Siehe S. 557.

Triäthylsulfiniumjodid, $(C_2H_5)_3SJ$ (A. v. Oefele, A. **132**, 84), *widrig*.



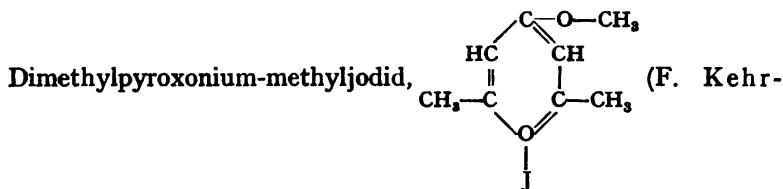
mann und A. Duttenhöfer, B. **38**, 4197; Ch. Z. **30**, 42), schwach salzig. Man erhitzt Phenylsulfid mit der berechneten Menge Dimethylsulfat einige Stunden auf $90-100^\circ$.

Ähnliche Verbindungen erhält man mit α - und β -Naphthylsulfid. Die Lösungen schmecken salzig bis bitter.

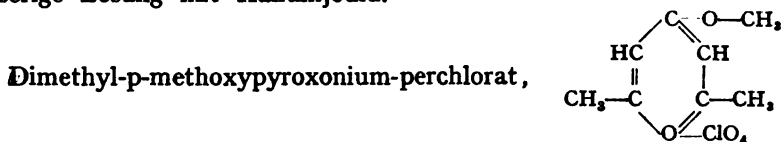


mann und G. A. Sava, B. **45**, 2897), *laugenhaft*.

Triäthylselenhydroxyd, $(C_2H_5)_3Se-OH$ (L. v. Pieverling, B. **9**, 1469). Tartrat schmeckt *scharf, bitter und brennend*.

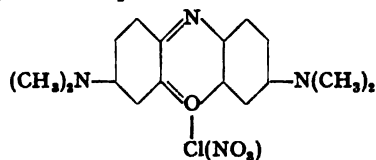


mann und A. Duttenhöfer, B. **39**, 1301), salzig und bitter. Man lagert Dimethylsulfat an Dimethylpyron an und erhitzt dessen kalte wässrige Lösung mit Kaliumjodid.

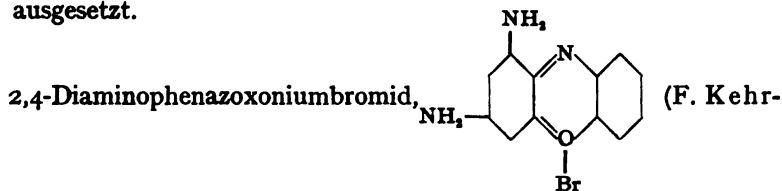


(A. Baeyer, B. **43**, 2341), bitter-salzig. Man erhitzt Dimethylpyron mit Dimethylsulfat 2—3 Stunden auf 50°, bis das Gemisch orangefarben geworden ist; dann kühlt man ab und gibt 20 Proz. Chlorsäurelösung hinzu.

3,6-Tetramethyldiamino-phenazoxoniumsalze, z. B.

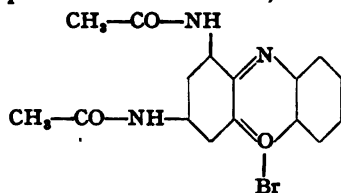


(F. Kehrman und W. Poplawski, B. **42**, 1278), bitter. Nitrosodimethyl-m-aminophenol wird reduziert. Die Base wird der Luftoxydation ausgesetzt.

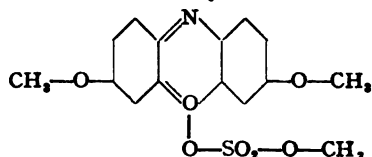


mann und P. Thomas, B. **32**, 2604), deutlich bitter. Dinitrophenoxazin wird in alkalischer Lösung mit Zinnchlorür reduziert. Man oxydiert an der Luft und versetzt das Reaktionsprodukt mit Bromnatrium.

2,4-Diacetaminophenazoxoniumbromid,

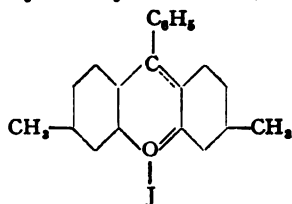


(F. Kehrmann und P. Thomas, A. **322**, 26), bitter. Diaminophenoxazin wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Die Acetylverbindung wird in Eisenchloridlösung mit Natriumbromid gefällt.
Dimethoxyphenazoxonium-methylsulfat,



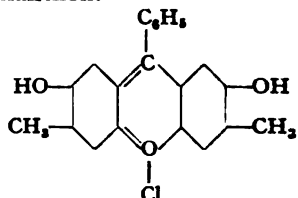
(F. Kehrmann und X. Vogt, A. **372**, 353), schwach bitter. Monomethylresorufin wird in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat behandelt.

9-Phenyl-3,6-dimethylxanthydrolysate z., B.



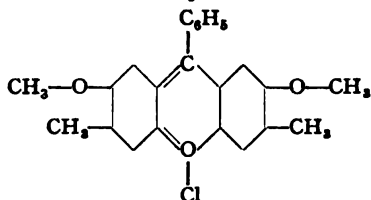
(F. Kehrmann und J. Knop, B. **44**, 3506, 3508), deutlich bitter. Aus Phenylmagnesiumbromid und Dimethylxanthon.

Toluhydrochinonbenzeinchlorid,



(F. Kehrmann, A. **372**, 302; F. Kehrmann und R. Silzer, A. **372**, 342), schwach, aber deutlich bitter. Man kondensiert Toluhydrochinon mit Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung mittels konzentrierter Schwefelsäure. Dann oxydiert man.

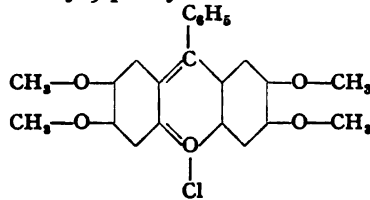
Toluhydrochinonbenzeindimethylätherchlorid,



(F. Kehrmann und R. Silzer, A. **372**, 344), deutlich bitter. Toluhydrochinonbenzein wird mit Methyljodid und Alkali behandelt.

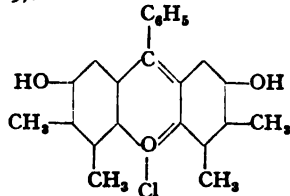
Hydrochinonbenzein und sein Dimethyläther schmecken nicht bitter (F. Kehrmann, A. **372**, 301; derselbe und R. Silzer, A. **372**, 339, 341).

2,3,6,7-Tetramethoxy-9-phenyl-xanthoniumsälze, z. B.



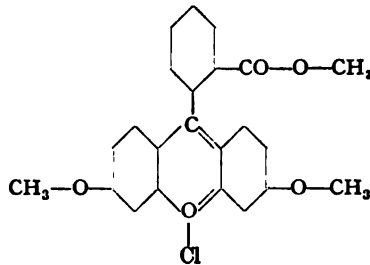
(F. Kehrman und M. Günther, B. **45**, 2889), intensiv bitter.

o-Xylohydrochinon-benzeinsälze, z. B.



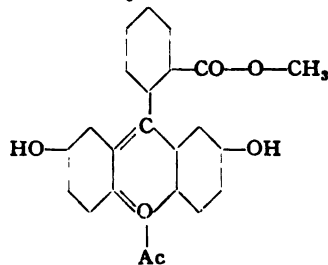
(F. Kehrman und Th. E. Stiller, B. **45**, 3346), deutlich bitter. Man kondensiert o-Xylohydrochinon mit Benzaldehyd.

Dimethylfluoresceinchloridmethylester, 3,6-Dimethoxy-9-phenylxanthylium-11-carboxymethylestersälze, z. B.



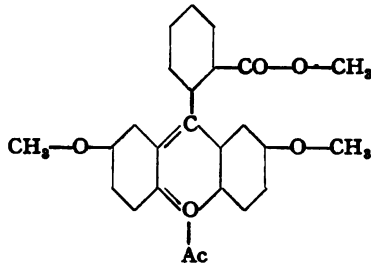
(F. Kehrman, A. **372**, 287; derselbe und K. Scheunert, A. **372**, 326; derselbe und O. Dengler, B. **42**, 871). „Sämtliche Salzlösungen schmecken deutlich bitter und erinnern auch darin an Ammoniumsälze.“ Fluoresceinmethylester wird in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat auf 150° ersetzt. Das entstandene Salz wird weiterer Methylierung unterworfen. Das Reaktionsprodukt liefert mit Kochsalz das Chlorid, mit anderen Salzen das Nitrat, Jodid, Bichromat usw.

Hydrochinonphthaleinmethylestersälze,



(F. Kehrmann, A. **372**, 298; ders. und R. Silzer, A. **372**, 332), deutlich bitter. Hydrochinonphthalein wird mit 1 Mol Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung einige Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Das Salz wird mit Nitrobenzol und Äther gewaschen und mit Kochsalz in das Chlorid übergeführt.

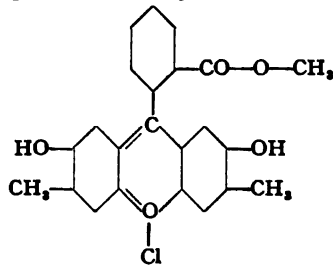
Dimethylhydrochinonphthaleinmethylestersalze,



(F. Kehrmann, A. **372**, 299), schwach bitter.

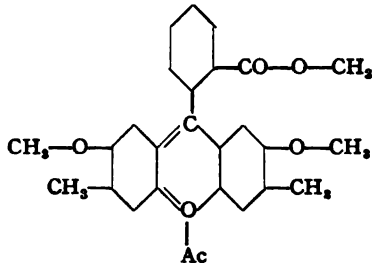
*Die Säuresalze des Hydrochinonphthaleins und seines Dimethyläthers sind nicht bitter (F. Kehrmann, A. **372**, 298, 299).*

Toluhydrochinonphthaleinmethylesterchlorid,



(F. Kehrmann und K. Scheunert, A. **372**, 335), deutlich bitter. Aus Toluhydrochinonphthalein mit Methylalkohol, Salzsäure und etwas Schwefelsäure. Die wässrige Lösung wird mit Kochsalz gefällt.

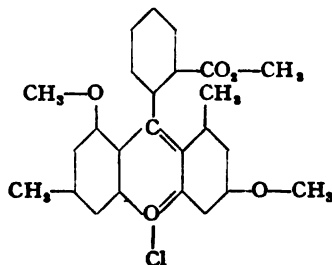
Dimethyltoluhydrochinon-phthaleinmethylestersalze,



(F. Kehrmann, A. **372**, 299; derselbe und R. Silzer, A. **372**, 335), intensiv bitter. Aus Dimethyltoluhydrochinon mit Methylalkohol und Salzsäure. Man fällt mit Kochsalz das Chlorid aus.

Toluhydrochinonphthalein (F. Kehrman, A. 372, 299), gibt keine bitter schmeckende Salze mit Säuren.

Dimethyl- β -orcinphthalein-methylester,



(F. Kehrman, B. 45, 3511), intensiv bitter.

XII. Aminocarbonsäuren.

Den in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen Basen reihen sich sinn- und sachgemäß ihre Carbon- und Sulfosäuren an, zwei Familien, die ihrer zahlreichen süßschmeckenden Angehörigen halber unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen müssen. Im Reiche der Aminosäuren finden wir außerdem dank E. Fischers Untersuchungen mehr als in irgendeiner anderen Körperklasse Gelegenheit, das physiologisch verschiedene Verhalten stereoisomerer Formen bezüglich des Geschmacks kennen zu lernen. Und schließlich sind Aminosäuren als wichtigste Spaltprodukte von Eiweißkörpern und Proteinen ein geeignetes Material für das Studium des Geschmacks biologisch wertvoller Verbindungen.

Literatur: E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren. Polypeptide und Proteine 1906, Berlin, Julius Springer.

Emil Abderhalden, Abbau der Proteine zu Aminosäuren. Aus E. Abderhalden, Biochemische Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 470 ff., 1910, Urban und Schwarzenberg, Berlin und Wien.

Eine Anzahl Amino-keto- und Amino-oxysäuren sind bereits im Kapitel VI, S. 329 ff. bzw. S. 374, 376 behandelt worden.

Als Anhydride von Aminosäuren sind die Betaine (S. 560) aufzufassen, ferner die Peptide (S. 632) und Diacipiperazine (S. 680).

Die Einteilung des Stoffes wird wie immer durch praktische Erwägungen geleitet, sobald in erster Linie dem Bestreben, die Abhängigkeit des Geschmacks vom Aufbau der Substanzen zu zeigen, Genüge getan ist. Es kommen zunächst die α -, β -, γ - usw. Amino- und Amino-oxysäuren, dann die unwichtigeren Diaminverbindungen, darauf die aromatischen Familienmitglieder und schließlich — als Klasse für sich — die Peptide zur Besprechung. Letztere entstehen

durch Austritt von Wasser aus mindestens 2 Mol Aminosäure. Sie enthalten noch eine freie Amino- und Carboxylgruppe.

Um Wiederholungen möglichst zu vermeiden, stellen wir die wichtigsten allgemeinen Darstellungsmethoden voraus..

I. Darstellung von Aminosäuren.

1. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf halogenisierte Fettsäuren.

Aus Chloressigsäure erhält man Glykokoll, aus α -Brompropionsäure Alanin, aus α -Brombuttersäure α -Aminobuttersäure. Analog entstehen α -Aminovaleriansäure, Leucin, α -Methylamino-*n*-capronsäure, β -Amino- und β -Methylaminopropionsäure usw. Es genügt in den meisten Fällen, die Säure mit starkem Ammoniak (Methylamin) einige Tage bei Zimmertemperatur stehen zu lassen oder mehrere Stunden — zweckmäßig unter Zusatz von Ammoncarbonat — im Autoklaven auf ca. 100° zu erhitzen. Zur Reinigung sind häufig die Kupfersalze geeignet. Beispiel: Glykokoll (S. 590), α -Aminobuttersäure (S. 592), α -Aminoisovaleriansäure (S. 593).

Im allgemeinen sind die bromierten Fettsäuren am leichtesten zugänglich und werden deshalb am meisten angewandt. Sie sind zum großen Teile käuflich. Man gewinnt sie durch Behandlung von Fettsäuren mit Brom und rotem Phosphor (Verfahren von J. Volhard-N. Zelinsky, A. 242, 144; B. 20, 2026) oder nach E. Fischer (B. 37, 3062) durch Bromierung entsprechender Malonsäuren, aus denen dann CO₂ abgespalten wird. Beispiel zu 1. Darstellung von α -Brompropionsäure: Man tropft zu einem Gemisch von 300 g Propionsäure und 31 g rotem Phosphor unter Schütteln 400 g Brom hinzu, dann bei 40—50° noch 640 g Brom, zersetzt das α -Brompropionylbromid mit Wasser und isoliert die Säure durch Destillation im Vakuum (conf. N. Zelinsky, B. 20, 2026). Beispiel zu 2. Darstellung von α -Bromisocapronsäure: Isobutylmalonsäure wird in trockenem Äther gelöst. Man gibt die berechnete Menge Brom hinzu, die schnell in Reaktion tritt. Der Ätherrückstand wird im Vakuum zum Schmelzen erhitzt (E. Fischer und W. Schmitz, B. 39, 351). Ähnlich verfährt man bei der Darstellung von α -Bromhydrozimtsäure (E. Fischer, B. 37, 3062) und γ -Phenoxy- α -brombuttersäure (E. Fischer und H. Blumenthal, B. 40, 106). Eine dritte Darstellungsmethode ist ungewein wertvoll, wenn man zu optisch aktiven Halogenfettsäuren gelangen will. Eine aktive Aminosäure liefert nämlich bei Behandlung mit Nitrosylbromid die entsprechende Bromfettsäure, und zwar meist den optischen Antipoden (Waldensche Umlagerung, conf. B. 41, 2891). So entsteht aus *d*-Alanin *l*-Brompropionsäure (E. Fischer und O. Warburg, A. 340, 171), aus *l*-Alanin *d*-Brompropionsäure (E. Abderhalden und M. Kempe, B. 40, 2745), aus *d*-Valin *l*, α -Bromisovaleriansäure (E. Fischer und H. Scheibler, A. 363, 137). Man mischt z. B.

5 g d-Alanin, 5,5 g konz. Schwefelsäure, 15 g Wasser, 7,5 g Bromkalium und 12 g Brom in sachgemäßer Weise, leitet unter Kühlung 3 Stunden lang Stickstoffoxyd ein, gibt noch 4 g Brom hinzu und behandelt noch 2 Stunden lang mit dem Gas. Dann entfernt man das überschüssige Brom durch Einleiten von Luft und Schütteln mit Quecksilber und äthert die Säure aus. Nicht in allen Fällen findet diese Umlagerung statt. Aus d-Leucin entsteht z. B. d, α -Bromisocaprönsäure (E. Fischer, B. **39**, 2929). Natürlich kann man optisch aktive Halogensäuren auch durch Spaltung racemischer gewinnen. So zerlegt man z. B. Brompropionsäure mittels Cinchonins (E. Fischer und O. Warburg, A. **340**, 169), α -Bromisocaprönsäure mittels Brucins (E. Fischer und H. Carl, B. **39**, 3996) und α -Bromhydrozimtsäure mit demselben Alkaloid (E. Fischer und H. Carl, B. **39**, 4000).

2. Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak und nachfolgende Verseifung.

Das Verfahren ist zuerst von A. Strecker (A. **75**, 29; conf. F. Tie mann, B. **13**, 381) angewandt und in der Folgezeit außerordentlich verbessert worden (W. Gulewitsch und Th. Wasmus, B. **39**, 1181; N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1722; conf. J. Jawelow, B. **39**, 1195). Ein Fortschritt war die Anwendung von Cyanammonium, eine wesentliche Verbesserung der Ersatz der Blausäure durch Cyan kalium und gleichzeitig der des Ammoniaks durch Salmiak. Die Methode gestattet, fast jeden Aldehyd bzw. jedes Keton in die zugehörige α -Amino säure überzuführen. Man erhält aus Formaldehyd Glycin, aus Aldehyd Alanin, aus Butylaldehyd α -Aminovaleriansäure, aus Valeraldehyd Leucin, aus Glykolaldehyd Serin, aus Aceton α -Aminoisobuttersäure. Optisch aktive Aldehyde liefern aktive Säuren. Auch cyclische Ketone eignen sich zu dem Verfahren (Darstellung von Methyl- α -amino-3-cyclo pentancarbonsäure aus Methyl- α -cyclopentanon, von Amino- α -cyclo hexancarbonsäure aus Cyclohexanon), ferner auch die Zuckerarten (Galaktose und Arabinose). Ausführung siehe bei den zitierten Verbindungen.

3 Einwirkung von Phthalimid auf halogenisierte Säuren und nachfolgende Spaltung.

Das Verfahren stellt eine Modifikation des an erster Stelle genannten dar. Man tauscht das Halogen einer substituierten Säure (oder eines Esters) gegen den Phthalimidrest aus. Durch geeignete Behandlung kann man dann die Phthalsäure aus dem Molekül abspalten, während die Aminogruppe diesem verbleibt. Die Synthese rührt von S. Gabriel (B. **20**, 2224; **24**, 3104) her, ist aber erst von E. Fischer (B. **34**, 454) und S. P. L. Sörensen (H. **44**, 449; C. **1905**, II, 400) für die Herstellung von Aminosäuren angewandt worden. Aus Phthalimidmalonäther entsteht mit Benzylchlorid Benzylphthalimidmalonäther, hieraus Benzylphthalaminmalonsäure, aus dieser Phenylalanin, um eine kompliziertere Modifikation des Verfahrens anzuführen. Dieses dient auch

zur Gewinnung von Diamino- und Aminoxyssäuren, welche aber gerade für den Geschmack von untergeordneter Bedeutung sind.

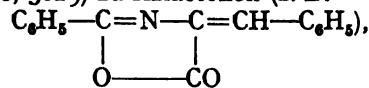
4. Anlagerung von Ammoniak oder Hydroxylamin an ungesättigte Säuren.

Die Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren wurde zuerst von R. Engel (C. r. **104**, 1805; **106**, 1677) studiert. Sie geht erst bei höherer Temperatur vor sich und führt zu β -Aminosäuren, die gemeinhin nicht häufig einen charakteristischen Geschmack zeigen. Aus Fumarsäure erhält man inaktive Asparaginsäure, aus Crotonsäure β -Aminobuttersäure (R. Engel, Bl. [2] **50**, 103; E. Fischer und G. Röder, B. **34**, 3755), aus Acrylsäure β -Aminopropionsäure, aus Sorbinsäure Diaminocaprinsäure (E. Fischer und Fr. Schlotterbeck, B. **37**, 2357).

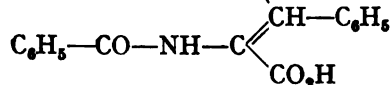
Aus Hydroxylamin und ungesättigten Säuren entstehen gleichfalls Verbindungen der β -Reihe, aus Zimtsäure z. B. β -Phenylalanin (Th. Posner, B. **36**, 4310; **38**, 2316; **39**, 3515), indem sich zunächst Hydroxylamin anlagert. Die gebildete β -Hydroxylamino- β -phenylpropionsäure wird dann durch überschüssiges Hydroxylamin zur Aminosäure reduziert.

5. Einwirkung von Aldehyden auf Hippursäure usw.

Hippursäure läßt sich der Perkinschen Reaktion unterwerfen. Sie kondensiert sich mit Aldehyden, wie Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd (E. Erlenmeyer jun., A. **275**, 1; ders. und J. T. Halsey, A. **307**, 138; B. **30**, 2981), mit Furfurol (L. Flatow, H. **64**, 387), mit m-Chlorbenzaldehyd (L. Flatow, H. **64**, 381), mit Indolaldehyd (A. Ellinger und C. Flamad, B. **40**, 3029) zu Azlactonen (z. B.



die dann mit Alkalien verseift werden (z. B. zu

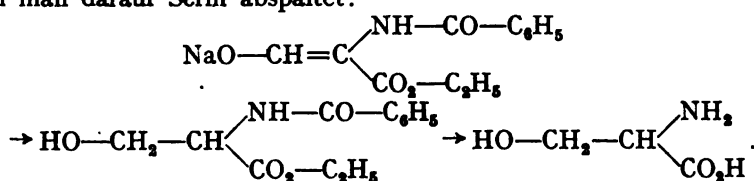


= α -Benzoylaminozimtsäure). Die entstandenen substituierten Zimtsäuren werden dann mit Natriumalmagam zu Hydrozimtsäuren reduziert

(z. B. zu Benzoyl- α -phenylalanin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$).

Schließlich wird durch Kochen mit viel verdünnter Salzsäure die Benzoylgruppe abgespalten (Phenylalanin). Man gelangt mit den oben genannten Aldehyden zum Phenylalanin, Tyrosin, Furylalanin, m-Chlorphenylalanin und Tryptophan. Das Verfahren ist sehr erweiterungsfähig und gibt recht gute Ausbeuten. Eine Abänderung, die von E. Erlenmeyer jun. (B. **35**, 3770; ders. und F. Stoop, A. **337**, 250) herrührt, gestattet die Gewinnung von Aminoxyssäuren. Man konden-

siert z. B. Ameisensäureäther mit Hippursäureäther zu Oxymethylenhippursäureäther, reduziert diesen dann zu N-Benzoylserinester, aus dem man darauf Serin abspaltet:



6. Reduktion von Ketoximsäuren.

Man führt Ketonsäuren in Oxime über und reduziert diese. Phenylbrenztraubensäure liefert Phenylalanin, Benzylbrenztraubensäure γ -Phenyl- α -aminobuttersäure. In den Fällen, wo die Ketonsäure leicht zugänglich ist, wird diese Methode mit Vorteil benutzt (H. Gutknecht, B. 18, 1118).

7. Abbau von Säureamiden.

Die Hofmannsche Reaktion (B. 15, 762) führt von Säureamiden, die man mit Brom und Alkalilauge behandelt, zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amin. Wichtig wurde diese Methode für die Herstellung von Aminosäuren, als man sie auf Imide zweibasischer Säuren anwandte (S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, R. 10, 5). Succinamid liefert β -Aminopropionsäure. Aus Phthalimid entsteht Anthranilsäure (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 55988, Kl. 22, 17. Mai 1890).

8. Reduktion von Nitroverbindungen.

Über das Verfahren, das ausschließlich in der aromatischen Reihe Anwendung findet, ist kein Wort zu verlieren. Man reduziert mit Schwefelammon oder mit Zinn und Salzsäure. Darstellung von Anthranilsäure, o-Aminosalicylsäure, m-Aminobenzoësäure usw.

9. Oxydation alkylierter Basen.

Viele Pyridincarbonsäuren werden aus alkylierten Pyridinen durch Oxydation mit Permanganatlösung erhalten.

II. Darstellung optisch aktiver Aminosäuren.

Drei prinzipiell verschiedene Methoden gestatten zu optisch aktiven Aminosäuren zu gelangen. Die Synthese liefert solche, wenn man von aktivem Material ausgeht. Der zweite Weg besteht in der Spaltung racemischer Säuren, der dritte in der Isolierung aus Naturprodukten, welche man einem Zersetzungsprozeß unterwirft. Die Natur bereitet mit Vorliebe aktive Verbindungen.

1. Es wurde bereits oben ausgeführt, daß man aus aktiven Halogenfettsäuren durch Umsetzung mit Ammoniak aktive Aminosäuren gewinnt, aus d- oder l- α -Bromcapronsäure die entsprechenden Alanine,

aus aktivem Valeraldehyd durch die Blausäuremethode d-Isoleucin und d-Alloisoleucin usw.

2. Die Spaltung racemischer Aminosäuren kann durch die 3 Methoden, die L. Pasteur angegeben hat, erfolgen: a) durch Auslese kristallographisch verschiedener Substanzen, b) durch Kombination von Racemkörpern mit optisch aktiven Verbindungen zwecks Differenzierung der Löslichkeitsverhältnisse der Komponenten, c) durch Zerstörung der einen Komponente auf biologischem Wege.

Das racemische synthetische Asparagin gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser hemiedrisch ausgebildete Krystalle, die mechanisch getrennt werden können (A. Piutti, G. 17, 182). Glutaminsäure läßt sich, wenn auch schwieriger, ebenso zerlegen (A. Menozzi und G. Appiani, G. 24, I, 378 und 383).

Allgemeiner Anwendung fähig ist das Verfahren, acylierte, besonders benzoyleerte Aminosäuren mittels ihrer Alkaloide Salze zu spalten. Benzoylaminosäuren werden nach der Schotten-Baumannschen von E. Fischer modifizierten Methode durch Schütteln der Aminosäuren mit viel überschüssigem Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumbicarbonat gewonnen. Sie sind stärkere Säuren als ihre Ausgangsprodukte und bilden mit Alkaloiden, besonders Strychnin und Brucin, beständige Salze. So erhält man aus dl-Benzoylalanin (E. Fischer, B. 32, 2451) mit Hilfe des Brucinsalzes l-Benzoylalanin, das bei der Zersetzung mit Salzsäure l-Alanin liefert. Aus der Mutterlauge der linksdrehenden Benzoylverbindung isoliert man den optischen Antipoden mittels des Strychninsalzes. Benzoylasparaginsäure (E. Fischer, B. 32, 2460) wird wiederum durch das Brucinsalz, Benzoylglutaminsäure (E. Fischer, B. 32, 2466) durch das Strychninsalz zerlegt (E. Fischer, B. 32, 2451). Aus dl-Benzoyltyrosin werden durch das Brucinsalz die l-Komponente, durch das Cinchoninsalz die d-Komponente erhalten (E. Fischer, B. 32, 2471), aus dl-Benzoylleucin durch das Cinchoninsalz der linksdrehende, durch das Chinidinsalz der rechtsdrehende Bestandteil (E. Fischer, B. 33, 2370), aus Benzoylphenylalanin mit Cinchonin die d-Verbindung und der — nicht völlig reine — Antipode (E. Fischer und A. Mouneyrat, B. 33, 2383), aus Benzoyl- α -aminobuttersäure mit Morphin die d-, mit Brucin die l-Verbindung (E. Fischer und A. Mouneyrat, l. c.) und schließlich aus Benzoyl- α -amino-n-capronsäure mit Cinchonin beide aktiven Säuren (E. Fischer und R. Hagenbach, B. 34, 3764). Manchmal bietet die Verwendung der Formylaminosäuren Vorteile. Formylleucin liefert mit Brucin beide aktiven Körper (E. Fischer und O. Warburg, B. 38, 3997).

Die biologische Spaltung racemischer Aminosäuren ist mit Erfolg in zahlreichen Fällen durchgeführt worden. E. Schulze und E. Boßhard (H. 10, 138) isolierten aus dl-Leucin und dl-Glutaminsäure durch die Wirkung von *Penicillium glaucum* die bis dahin unbekanntenen optischen Antipoden der aus Eiweißkörpern darstellbaren aktiven Säuren, R. Engel (Bl. [2] 50, 152) in ähnlicher Weise aus dl-Asparaginsäure den optischen Antipoden der gewöhnlichen Verbindung. F. Ehr-

lich (biochem. Ztschr. **8**, 438; B. **40**, 2538) machte die Beobachtung, daß sich viele racemische Aminosäuren bei Gegenwart von Zucker durch Hefe spalten lassen. Die Methode eignet sich besonders zur Gewinnung von l-Alanin, l-Valin, d-Leucin, d-Alloisoleucin, l-Isoleucin, l-Glutaminsäure, d-Histidin, d-Phenylalanin und d-Serin. Bei diesem Prozeß fällt die eine Komponente der Vernichtung anheim.

3. Die Darstellung aktiver Aminosäuren aus Naturprodukten, wie Eiweißkörpern, Proteinen, gelingt durch weitgehende Hydrolyse derselben. Die Trennung und Isolierung der so gebildeten Aminosäuren ist in vielen Fällen recht schwierig. Nur einzelne Substanzen, wie Tyrosin, Cystein, Asparaginsäure, sind bequem zu isolieren. Für manche andere, wie Leucin, Histidin usw., ist der Weg zwar langwieriger, aber doch mit Sicherheit zum Ziele führend, weil das Ausgangsmaterial zweckentsprechend gewählt werden kann. So wird Leucin am besten aus dem Nackenband des Ochsen, Histidin aus Rinderblut, Tyrosin aus Seidenfibroin hergestellt. Im übrigen erfolgt die Trennung der bei der Hydrolyse der Proteine gebildeten Aminosäuren zweckmäßig nach dem Fischerschen Verfahren (siehe dessen oben zitiertes Buch S. 55; H. **33**, 151), das die verschiedene Flüchtigkeit der Ester ausnutzt. Man verfährt etwa folgendermaßen. Das Protein wird mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure einige Stunden lang in der Kälte behandelt. Dann kocht man die Flüssigkeit 5—6 Stunden, entfärbt sie erst mit Tierkohle, konzentriert sie im Vakuum und sättigt sie in der Kälte mit Salzsäuregas. Nach einigen Tagen fügt man Alkohol hinzu und saugt die abgeschiedene salzsaure Glutaminsäure ab. Die Lauge wird möglichst stark konzentriert und ihr Rückstand in üblicher Weise in den Äthylester übergeführt. Die Hauptmenge von Glykokollester-chlorhydrat krystallisiert direkt aus. Nuncmehr dampft man wieder im Vakuum ein und isoliert das Gemisch der übrigen Ester nach Zusatz von 33 proz. Natronlauge und von Pottasche durch mehrmaliges Ausäthern. Bei dieser Operation ist eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßregeln (starke Kühlung, Schütteln, Vermeiden von überschüssigem freien Alkali usw.) nötig, um die Verseifung der Äther hintanzuhalten. Diese werden nun durch Fraktionierung erst bei 8—15 mm, dann bei weniger als 1 mm Druck getrennt. Bei ersterem fängt man ca. 3 Fraktionen auf (bis 60°, bis 80°, bis 100° Badtemperatur), bei letzterem 2—3 Teile bis zur Temperatur von 160°. Zwischen 40—100° bei ca. 10 mm Druck gehen die Ester von Glykokoll, Alanin, Prolin, α -Aminovaleriansäure, Leucin und jedenfalls auch Isoleucin über. In dem bei 0,5 mm unter 100° siedenden Anteil sind enthalten die Ester der Asparaginsäure und Glutaminsäure, des Phenylalanins, Serins und evt. der Pyrrolidoncarbonsäure (S. 601). Phenylalaninester wird vorteilhaft aus der Fraktion 100—130° durch seine Leichtlöslichkeit in Äther isoliert (Trennung von den Estern der Asparaginsäure, Glutaminsäure, des Serins usw., die in Wasser leicht löslich sind), Serinester durch seine Unlöslichkeit in Petroläther (Trennung von Leucin-, Phenylalanin-,

Asparaginsäure- und Glutaminsäureester). Im Laufe dieses Prozesses werden Tyrosinester, der eine feste Alkaliverbindung bildet, und die Ester der Diaminosäuren, die in Äther sehr schwer löslich sind, entfernt. Die Verseifung der niedrig siedenden Ester erfolgt durch Kochen mit Wasser, die der Glutaminsäure und Asparaginsäure durch Baryt, die des Phenylalanins durch Abdampfen mit Salzsäure. Aus den Chlorhydraten kann man die Ester auch in alkoholischer Lösung mittels Natriumäthylats freimachen. Im Destillationsrückstand behält man schließlich neben Leucinimid auch Tyrosin und Diaminosäuren.

Hydrolysiert man das Protein mit Schwefelsäure, dann kann man von vornherein das Tyrosin durch Krystallisation, die Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure ausscheiden, wobei viele Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, und schließlich die übrigen Aminosäuren nach der Estermethode isolieren.

In vereinzelt Fällen kann man eine Trennung auch durch das biologische Verfahren erzielen. So wird bei der Vergärung des Gemisches von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin, die keine optischen Antipoden sind, bei Gegenwart von Zucker nur das erstere zerstört.

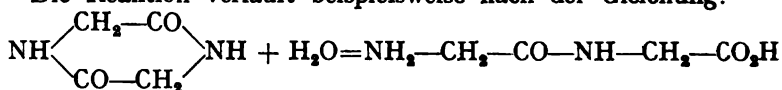
III. Darstellung von Peptiden.

Die Peptide entstehen durch amidartige Verkettung zweier oder mehrerer Aminosäuren. Ihr einfachster Vertreter ist das Glycylglycin. Nach der Zahl der an ihrer Bildung beteiligten Aminosäuren unterscheidet man Di-, Tri-, Tetra-, Pentapeptide usw. Ihr Name und ihre wichtigsten Synthesen rühren von E. Fischer her. Letztere sollen nur kurz behandelt werden, weil die Peptide für den Geschmack von untergeordneter Bedeutung sind.

1. Darstellung von Dipeptiden durch Spaltung von 2,5-Diketopiperazinen.

(Siehe S. 680.)

Die Reaktion verläuft beispielsweise nach der Gleichung:



(Glycylglycin). Man spaltet durch kurzdauerndes Erwärmen mit konz. Salzsäure (E. Fischer und E. Fourneau, B. **34**, 2869), wobei man das Chlorhydrat des Dipeptids erhält, oder mit alkoholischer Salzsäure, wobei gleichzeitig Veresterung stattfindet, oder in vereinzelt Fällen (z. B. beim Leucinanhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Wesentlich bequemer ist die Anwendung von verdünnter Alkalilauge (E. Fischer, B. **38**, 607), die sehr schnell wirkt. Das Alkali wird dann durch Jodwasserstoffsäure oder Essigsäure abgestumpft, deren Natriumsalze in Alkohol leicht löslich sind und deshalb vom schwer löslichen Peptid glatt getrennt werden können. So erhält man Glycylglycin, dl-Alanylalanin usw. Die kohlenstoffreicheren Diketo-

piperazine erfordern zur Spaltung eine wesentlich längere Behandlung mit Alkali (z. B. α -Aminobuttersäureanhydrid, Histidinanhydrid; E. Fischer und U. Suzuki, B. **38**, 4185). „Gemischte“ Diketopiperazine geben zwei Dipeptide, z. B. Glycylalaninanhydrid: Glycylalanin und Alanylglycin, Leucylglycinanhydrid: Leucylglycin und Glycylleucin. Das Verfahren kann aktive Verbindungen z. T. weitgehend racemisieren.

2. Darstellung von Polypeptiden mittels Halogenacylverbindungen.

Man führt Halogenacyl in eine Aminosäure ein und ersetzt dann das Halogen durch NH_2 . Aus Glycin erhält man mit Chloracetylchlorid Chlormethylglycin und aus diesem Glycylglycin. Alanyl führt man mit α -Brompropionylbromid, die übrigen gebräuchlichen Aminoacyl mittels der entsprechenden Bromacylchloride, α -Prolyl mittels α, γ -Dibromvalerylchlorid in das Molekül ein. Durch Wiederholung des Prozesses kann man aus dem Di- ein Tripeptid usw. gewinnen.

Zur Ausführung der Reaktion läßt man das Halogenacylchlorid oder -bromid auf die alkalische Lösung der Aminosäure bzw. des Peptides oder auf die Lösung des Esters einwirken. Die Ausbeuten sind häufig schlecht.

Die Operation gelingt auch, wenn man als zweite Komponente Oxyaminosäuren, wie Tyrosin (E. Fischer, B. **37**, 2495), Isoserin (E. Fischer und W. F. Koelker, A. **340**, 172), Prolin (E. Fischer und E. Abderhalden, B. **37**, 3071), oder auch kompliziertere Körper, wie Cystein (E. Fischer und U. Suzuki, B. **37**, 4575) anwendet.

Mit Succinylhalogenid entstehen aus Aminosäuren keine Asparagyl-, sondern Fumarylkörper. Letztere addieren aber Ammoniak unter Bildung von Asparagylverbindungen (z. B. Asparagylglycin usw. (E. Fischer und E. Königs, B. **37**, 4585).

3. Darstellung von Polypeptiden mittels Halogenacylglycylchloriden.

Die Halogenacylverbindungen der Aminosäuren können gleich anderen Carbonsäuren in Chloride übergeführt werden, und zwar durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Hierbei dient Acetylchlorid als Lösungsmittel. So entsteht z. B. aus α -Bromcapronylglycin (E. Fischer, B. **37**, 3070): $\text{C}_4\text{H}_9\text{—CHBr—CO—NH—CH}_2\text{—COCl}$. Dieses Chlorid wird nun mit Estern der Aminosäuren oder der Peptide, z. B. mit Glycinäthylester oder Glycylglycinester gekuppelt (E. Fischer, B. **38**, 610). Dann verseift man und ersetzt das Brom durch NH_2 . Man gelangt so zum Leucylglycylglycin bzw. Leucyldiglycylglycin.

4. Darstellung von Polypeptiden mit Aminosäurechloriden.

Die Aminosäuren bilden mit Phosphorpentachlorid leicht isolierbare Chlorhydrate ihrer Chloride von der Form $\text{RCH}(\text{NH}_2\text{Cl})\text{COCl}$

(E. Fischer, B. **38**, 606, 2914). Diese reagieren mit Aminosäureestern schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von Dipeptidestern.

5. Darstellung von Polypeptiden mittels Ester einfacherer Peptide.

Ester von Peptiden gehen unter Umständen unter Abspaltung von Alkohol in Polypeptide mit höherem Molekulargewicht über. Aus 2 Mol Diglycylglycinmethylester entsteht z. B. Pentaglycylglycinmethylester (E. Fischer, B. **39**, 453, conf. derselbe B. **37**, 2501; Th. Curtius, B. **37**, 1300). Die Methode ist für unsere Zwecke von geringer Bedeutung.

IV. Synthese optisch aktiver Polypeptide.

1. Man kuppelt aktive Aminosäuren mit Halogenacylchloriden und ersetzt in den so erhaltenen Halogenacylamino-säuren das Halogen durch NH_2 . Darstellung von Glycyl-l-tyrosin (E. Fischer, B. **37**, 2495), von Glycylasparagin (E. Fischer, B. **37**, 4587). Wenn das Halogenacylhalogenid ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, dann resultiert schließlich ein Gemisch zweier isomerer aktiver Dipeptide, das sich in vereinzelt Fällen durch Krystallisation trennen läßt.

2. Man kuppelt optisch aktive Halogenacylchloride mit Aminosäuren und ersetzt das Halogen durch NH_2 . So gewinnt man aus linksdrehendem α -Brompropionylchlorid l-Alanyl-glycin (E. Fischer und O. Warburg, A. **340**, 165). Natürlich kann man auch das aktive Halogensäurechlorid mit aktiven Aminosäuren verknüpfen. Beispielsweise gelangt man zum d-Alanyl-d-alanin auf folgendem Wege: l-Alanin, aus dl-Alanin durch Vergärung mit Hefe gewonnen, gibt mit Brom und Stickoxyd d-Brompropionsäure (Waldensche Umkehrung!), diese in bekannter Weise d-Brompropionylchlorid, letzteres mit d-Alanin d-Brompropionylalanin und dieses schließlich mit Ammoniak d-Alanyl-d-alanin.

3. Man kuppelt Chlorhydratchloride optisch aktiver Aminosäuren mit Aminosäureestern (E. Fischer, B. **38**, 2921; **39**, 453; conf. oben Verfahren 5). Darstellung von d-Alanyl-glycin und d-Alanyl-d-alanin.

Das Glykokoll „Leimsüß“ verdankt seinen Namen dem Geschmack, der schon sehr frühzeitig entdeckt wurde. Es ist der Prototyp der ganzen Körperklasse, die hier behandelt wird. Die natürlichen, d. h. aus Eiweißstoffen, Proteinen usw. durch rücksichtslose Behandlung abspaltbaren Aminosäuren sind — wenn auch nicht ausnahmslos — durch süßen Geschmack ausgezeichnet (conf. E. Fischer, B. **35**, 2662¹⁾). Man erkennt bei

¹⁾ An dieser Stelle sind die bis dato bekannten Beziehungen zwischen Geschmack und Konstitution der Aminosäuren von E. Fischer zusammengestellt worden. Ihre Kenntnis ist später, namentlich von Fischer selbst, wesentlich erweitert worden.

der Beobachtung ihrer Konstitution sofort, daß sie alle α -Aminosäuren sind. Zieht man auch die zahlreichen synthetisch gewonnenen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, so ergibt sich als Hauptsatz: **α -Aminosäuren schmecken süß.** Dieser Süßstoffcharakter ist außerordentlich stark ausgeprägt; denn selbst aromatische Reste, noch dazu stickstoffhaltige, vermögen ihn meistens nicht zu verwischen. Phenylalanin und seine Verwandten (Chlor-, Nitro-, Amino-, Dibromphenylalanin), Furylalanin, selbst Histidin und Tryptophan sind süß. Daß unlösliche Aminosäuren, wie Tyrosin und Phenylglycin, geschmacklos sind, ist schließlich nicht verwunderlich. Eine durch die Phenylgruppe bewirkte Veränderung des Süßgeschmacks nach bitter hin beobachtet man an der β -Phenyl- α -aminobuttersäure. Eintretende Hydroxylgruppen sind ohne Einfluß auf die Geschmacksqualität, d. h. **α -Amino-oxy-säuren schmecken gleichfalls süß.** Bei den β -Aminosäuren ist der Geschmackscharakter wenig ausgeprägt. Der Süßgeschmack ist, wenn noch vorhanden, sehr abgeschwächt oder hat einem indifferenten Platz gemacht, ohne aber direkt in bitter umzuschlagen. Man erkennt das aus folgender Tabelle:

α -Alanin: süß, β -Alanin: schwach süß oder geschmacklos;
 α -Methylaminopropionsäure: stark süß, β -Methylaminopropionsäure: etwas süßlich;

α -Amino-n-buttersäure: süß, β -Amino-n-buttersäure: fast geschmacklos;

Pyrrolidin- α -carbonsäure: süß, alkylierte Pyrrolidin- β -carbonsäure: indifferent;

α -Amino- β -oxybuttersäure: süß, β -Amino- α -oxybuttersäure: süß; Phenyl- α -alanin: süß, Phenyl- β -alanin: geschmacklos.

Über die β -Amino-oxy-säuren ist jedoch ein abschließendes Urteil noch nicht möglich, weil das Material, das für den Vergleich mit den entsprechenden α -Verbindungen zur Verfügung steht, zu gering ist. Nur Isoleucin schmeckt kaum im Gegensatz zum Serin. Die übrigen bislang bekannten β -Amino-oxy-säuren schmecken süß.

Bei den Aminosäuren der Zuckergruppe dürfte die Stellung der Aminogruppe überhaupt ohne Einfluß auf den Geschmack sein. Die fraglichen Zucker schmecken infolge ihrer Hydroxylgruppen süß, behalten diesen Geschmack auch beim Eintritt der Aminogruppe in das Molekül bei und modifizieren ihn durch das Hinzukommen des Carboxyls nur wenig.

Diaminosäuren der Fettreihe schmecken nicht mehr süß, selbst wenn sie beide NH_2 -Gruppen in α -Stellung enthalten. Sie sind indifferent.

Von rein aromatischen Aminosäuren sind gar zu wenig schmeckende Vertreter bekannt. Nur o- und m-Aminobenzoësäure sowie eine Reihe von Substitutionsprodukten der letzteren sind durch süßen Geschmack ausgezeichnet.

Säuren der stickstoffhaltigen Ringsysteme, des Pyrazols, Pyridins und Chinolins, schmecken bitter. Doch sind

sehr merkwürdige Ausnahmen zu verzeichnen, so die süß schmeckenden Substanzen Isocinchomeronsäure, 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure und das 2-pyridincarbonsäure Cadmium, dessen Süßgeschmack möglicherweise nur dem Schwermetall zuzuschreiben ist. Ganz isoliert steht die Isobutylglyoxalindicarbonsäure da, die zum Unterschiede von ihren Homologen stark süß schmeckt. Das m-Carboxylphenyl-aminodihydrophentriazin ist, wie ich gefunden habe, ein starker Süßstoff. Es ist mit den Sulfonsäuren der Aminodihydrophentriazin-Familie verschwistert.

„Die Peptide schmecken im Gegensatz zu den α -Aminosäuren nicht süß, sondern mehr oder weniger bitter oder fade“ (E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren usw., S. 94). „Am Geschmack kann man deshalb in vielen Fällen die Anwesenheit der süßen α -Aminosäuren neben den Polypeptiden erkennen. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die natürlichen Peptide einen bitteren Geschmack haben.“ Die Anhydrierung ist die Ursache des bitteren Geschmacks. Immerhin sind mehrere Peptide von süßem Haupt- oder Beigeschmack bekannt: Glycyl-d-tryptophan (S. 632), l-Leucyl-d-tryptophan (S. 635), d-Leucyl-l-tryptophan (S. 636), l-Leucin-d-valin (S. 634) und Dialanylalanin (S. 637), also nicht weniger als 3 Tryptophanderivate! Viele Peptide sind ihrer Unlöslichkeit wegen geschmacklos.

Wenn die Peptide einer nochmaligen Anhydrierung unterworfen werden, die unter Vernichtung der Amino- und Carboxylgruppe zu den Diketopiperazinen führt, so bleibt der Bittergeschmack bestehen¹⁾.

Wenn man die Aminosäuren durch Einwirkung von Cyanamid usw. in Guanidosäuren überführt, so erhält der Geschmack einen Beischlag von bitter oder erfährt einen Umschlag von süß nach bitter:

Sarkosin (S. 590): süß, Kreatin (S. 590): bitter;

Methylalanin (S. 592): stark süß, Homokreatin (S. 592): sehr bitter;

β -Methylaminopropionsäure (S. 608): etwas süßlich, β -Methylguanidopropionsäure (S. 608): schwach bitter;

γ -Methylaminobuttersäure (S. 610): γ -Methylguanidobuttersäure (S. 610): indifferent;

m-Aminobenzoësäure (S. 621): süß, β -Benzkreatin (S. 622): bitter, Phenyl- und β -Naphthylbenzglykocynamin (S. 622, 623): schwach bitter und dann süßlich.

Der Einfluß der Alkylierung der Aminogruppe auf den Geschmack ist noch nicht geklärt (siehe S. 98). Oftmals beobach-

¹⁾ Auch die Esterifizierung, die gleichfalls einen Anhydrierungsprozeß darstellt, beeinträchtigt den Süßstoffcharakter und bewirkt oft einen Umschlag nach bitter. So schmeckt β -Dimethylamino- α -oxyisobuttersäure (S. 617) süß, ihre Benzoylverbindung (S. 618) nicht süß; Ekgonin (S. 619) schmeckt süß-bitter, Cocain (S. 458) nur noch bitter, Carpamsäure süß (S. 619), Carpain (S. 465) bitter; Picolinsäureester (S. 459) übt nur noch eine brennende Tastempfindung aus.

tet man keine wesentliche Veränderung der Geschmacksqualität:

Glycin (S. 590): süß, Methylglycin (S. 590): schwach süßlich, Äthylglycin (S. 590): süß;

Alanin (S. 591): stark süß, Methylalanin (S. 592): stark süß;

α -Amino-n-valeriansäure (S. 593): süß, α -Methylamino-n-valeriansäure (S. 593): rein süß;

β -Alanin (S. 608): schwach süß, β -Methylalanin (S. 608): süßlich;

Leucylglycin (S. 634): schwach bitter, N-Methylleucylglycin (S. 636): ganz schwach bitter, N-Dimethylleucylglycin (S. 636): bitter.

Ein Umschlag von süß nach bitter findet in folgenden Fällen statt:

α -Amino-n-capronsäure (S. 595): süß, α -Methylamino-n-capronsäure (S. 595): bitter;

m-Aminobenzoësäure (S. 621): süß, m-Äthylaminobenzoësäure (S. 621): bitter.

Erweckung des Süßgeschmacks:

γ -Aminobuttersäure (S. 610): nicht süß, γ -Methylaminobuttersäure (S. 610): süß;

β -Amino- α -oxyisobuttersäure (S. 617): geschmacklos, β -Methyl- und β -Dimethyl- sowie β -Diäthylamino- α -oxyisobuttersäure (S. 617, 618): süß.

Das in den Benzolkern eintretende Halogen erzeugt Bitterkeit (conf. S. 72, 112): m-Chlorphenylalanin (S. 603) hat bitteren Nachgeschmack, 4-Chlor-3-aminobenzoësäure (S. 622) schmeckt bitter. Dieselbe Wirkung hat die Nitrogruppe (conf. S. 102): p-Nitrophenylalanin (S. 603) schmeckt bittersüß, Nitrotyrosin (S. 605) bitter.

Homologie des Geschmacks:

Glykokoll, Methyl- und Äthylglykokoll: süß;

Glykokoll, Alanin, α -Aminobuttersäure und α -Aminoisobuttersäure, α -Amino-n-valeriansäure und α -Aminomethyläthylelessigsäure, α -Amino-n-capronsäure und α -Aminodiäthylelessigsäure: süß;

Sarkosin und α -Methylaminopropionsäure: süß;

Asparagin und Glutamin: süß;

Amino-1-cyclohexancarbonsäure-1 und 1,2,2-Methylcyclohexanaminocarbonsäure: süß;

Amino-1-cyclohexancarbonsäure-1 und Amino-1-cycloheptancarbonsäure-1: süß;

Serin und α -Amino- β -oxybuttersäure: süß;

α -Amino- γ -oxybuttersäure und α -Amino- γ -oxyvaleriansäure: süß;

Kreatin und Homokreatin: bitter;

α -Methylamino- und α -Äthylamino-n-capronsäure: bitter.

Die Analogie des Geschmacks, von der die Homologie nur ein Spezialfall ist, beobachtet man ferner in folgenden Fällen:

Alanin, β -Chloralanin, β -Äthoxyalanin: süß;

Phenylalanin, m-Chlor-, p-Nitro-, p-Amino-, 3,5-Dibromphenylalanin, Furylalanin, Histidin und Tryptophan: süß;

Methyl- α -amino-3-cyclopentancarbonsäure und Amino- α -cyclohexancarbonsäure: süß;

Hydrocarbostyryl- γ -essigsäure und Nitrohydrocarbostyryl- γ -essigsäure: bitter;

Phenyl- und α -Naphthylbenzglykocyamin: bitter, dann süßlich.

Sein besonderes Gepräge erhält dieses Kapitel durch die kolossale Anzahl isomerer und stereoisomerer Verbindungen, die durch verschiedenen Geschmack ausgezeichnet sind. Namentlich veranlaßt die Stellung der Aminogruppe eine Geschmacksdifferenz. Daß letztere bei Stereoisomeren oft vorkommt, hat E. Fischer durch systematische Beobachtungen, die auf diesem Gebiet zum ersten Male angestellt wurden, nachgewiesen (conf. S. 93).

Wir nennen folgende Isomeren mit verschiedenem Geschmack qualitativer oder quantitativer Art:

1,4-Methylcyclohexanaminocarbonsäure: fast geschmacklos, 1,2,2-

Methylcyclohexanaminocarbonsäure: deutlich süß;

β -Phenyl- α -aminobuttersäure: bitterlich, γ -Phenyl- α -aminobuttersäure: geschmacklos;

Tyrosinsulfonsaures Baryum: salzig bitterlich, isomeres Salz: süß;

Alanin: süß, β -Alanin: schwach süß;

α -Methylaminopropionsäure: stark süß, β -Methylaminopropionsäure: etwas süßlich;

Phenylalanin: süß, β -Phenylalanin: geschmacklos;

α -Amino-n-buttersäure: süß, β -Amino-n-buttersäure: fast geschmacklos;

α -Aminoisovaleriansäure: süß, β -Aminoisovaleriansäure: schwach süß, dann schwach bitter;

α -Methylguanidopropionsäure (Homokreatin): sehr bitter, β -Methylguanidopropionsäure: schwach bitter;

Methylasparaginsäure: süß-säuerlich, Aminobrenzweinsäure: nicht charakteristisch, d-Glutaminsäure: eigentümlich, l-Glutaminsäure: geschmacklos oder schwach sauer, dann fade;

Serin: süß, Isoserin: fade;

β -Amino- α -oxybuttersäure: süß, β -Amino- α -oxyisobuttersäure: geschmacklos, γ -Amino- α -oxyisobuttersäure: indifferent;

α -Amino- γ -oxyvaleriansäure: süß, γ -Amino- α -oxyvaleriansäure: indifferent;

Anthranilsäure und m-Aminobenzoësäure: süß, p-Aminobenzoësäure: geschmacklos;

o-Aminosalicylsäure: süßlich, p-Aminosalicylsäure: geschmacklos;

2-Pyridincarbonsäure: sauer, dann bitter, 3-Pyridincarbonsäure: stark sauer, 4-Pyridincarbonsäure: sauer;

Pyridin-2,4-dicarbonsäure: bitter, Pyridin-3,4-dicarbonsäure: sauer, Pyridin-2,5-dicarbonsäure: süß oder bitter-sauer-süß;

Glyko- γ -diaminobenzoësäure: fast geschmacklos, Galakto- γ -diaminobenzoësäure: schwach säuerlich;

Glycyl-d-valin: fade, dl-Valylglycin: geschmacklos;

Glycyl-l-phenylalanin: bitter, l-Phenylalanylglycin: fade, dann bitter;

Glycyl-d-tryptophan: süß oder bitter, d-Tryptophylglycin: bitter;

Glycylalanin: schwach sauer, Alanylglycin: fast geschmacklos;

Alanylleucin: schwach bitter, Leucylalanin: geschmacklos (l-Leucyl-d-alanin: bitter);

Leucylleucin: schwach bitter, l-Leucyl-d-isoleucin: bitter;

Glycylleucylalanin und Alanylleucylglycin: schwach bitter, l-Leucylglycyl-d-alanin: deutlich bitter, Leucylalanylglycin (A und B): fast geschmacklos.

Verschiedenheit des Geschmacks stereoisomerer Substanzen findet man in folgenden Fällen (conf. S. 93):

d-Valin (S. 593): ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter, l-Valin (S. 594): ziemlich stark süß;

d-Leucin (S. 596): ausgesprochen süß, l-Leucin (S. 596): fade und ganz schwach bitter;

d-Isoleucin (S. 597): schwach adstringierend, bitter, kreideähnlich, Alloisoleucin (S. 598): süß;

d-Asparagin (S. 598): intensiv süß, l-Asparagin (S. 599): geschmacklos;

d-Phenylalanin (S. 602): ausgesprochen süß, l-Phenylalanin (S. 603): leicht bitter;

dl-Tryptophan (S. 606): süß, d-Tryptophan (S. 606): fast geschmacklos, l-Tryptophan schwach bitter (S. 606);

d-Glutaminsäure (S. 611): eigentümlich, l-Glutaminsäure (S. 611): geschmacklos oder schwach sauer, dann fade;

d-Serin (S. 612): ausgesprochen süß, l-Serin (S. 613): schwach süß mit fadem Beigeschmack;

(a) γ -Oxyprolin (S. 615): stark süß; (b) γ -Oxyprolin (S. 616): fade;

(a) N-Methyl- γ -oxyprolin (S. 616): stark süß, (b) N-Methyl- γ -oxyprolin (S. 616): süßlich fade;

α -2-Aminoglykoheptonsäure (S. 618): deutlich süß, β -2-Aminoglykoheptonsäure (S. 619): schwächer süß;

dl-Valylglycin (S. 634): fast geschmacklos, d-Valylglycin (S. 634): geschmacklos;

Leucylalanin (S. 634): geschmacklos, l-Leucyl-d-alanin (S. 634): bitter;

l-Leucyl-d-tryptophan (S. 635): erst bitter, dann süß, d-Leucyl-l-tryptophan (S. 636): süß;

l-Prolyl-l-phenylalanin (S. 636): geschmacklos, l-Prolyl-d-phenylalanin (S. 636): bitter;

Alanyl-leucylglycin (S. 637): schwach bitter, d-Alanyl-l-leucylglycin (S. 637): geschmacklos.

Keine Geschmacksdifferenz wurde beobachtet beim d- und l-Alanin, d- und l-Phenylglycin, bei der d- und l-Asparaginsäure. Daß racemisches Tryptophan süß schmecken, die aktiven Komponenten aber fast geschmacklos bzw. leicht bitter sein sollen, dürfte nicht ganz stimmen. Eine Nachprüfung dieser Angaben wäre wünschenswert.

1. α -Aminosäuren.

a) Aliphatische α -Aminosäuren.

Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (r. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, S. 62; 2. K. Kraut, A. 266, 295; 3. W. Eschweiler, A. 278, 237), süß. 1. Wird aus hydrolysierten Proteinkörpern als Ester-chlorhydrat abgeschieden. 2. In 12—13 l Ammoniakwasser (26,5 %) tropft man unter Rühren eine Lösung von 1 kg Chloressigsäure in 1 l Wasser ein. Nach 24 Stunden wird das überschüssige Ammoniak verjagt und die Lösung eingedampft. Man kocht den Rückstand mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, läßt das Kupfersalz auskrystallisieren und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. 3. Aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure erhält man eine 30—40 proz. Lösung von Methylencyanhydrin. Diese versetzt man mit dem 5 fachen Volumen 30 proz. Ammoniak. Nach 12 Stunden verseift man mit Barythydrat, entfernt den Baryt mit Ammoncarbonat und dampft zur Krystallisation ein.

Glykokoll-chlorhydrat, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. N. Horsford, A. 60, 15), sauer und schwach, aber deutlich zusammenziehend.

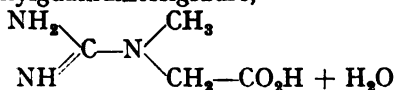
Methylglycin, Sarkosin, $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (J. Volhard, A. 123, 262), schwach süßlich. Chloressigäther wird mit konz. wässriger Methylaminlösung im Druckrohr auf 120—130° erhitzt. Man verseift mit Barytwasser und isoliert das Sarkosin in üblicher Weise.

Äthylglycin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (W. Heintz, A. 129, 37; 132, 9), süßlich, etwas scharf und beinahe metallisch. Man sättigt Äthylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht 12 Stunden lang, verdampft mit Bleioxyd zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die Lösung wird verdunstet und ihr Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das gelöste Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt. Dann stellt man das Kupfersalz her, das nach dem Eindampfen mit Ätheralkohol gefällt wird.

Chlorhydrat schmeckt sauer.

Allylglycin, $\text{CH}_2 = \text{CH—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (S. P. Sörensen, Compt. rend. du Labor. de Carlsberg-Kopenhagen, 6, 137—192; C. 1906, II, 400), süß. Natriumphthalimidmalonäther wird mit Allyljodid auf 125—140° erhitzt. Man spaltet den erhaltenen Allylphthalimino-malonäther mit Barythydrat usw. Reinigung über das Kupfersalz.

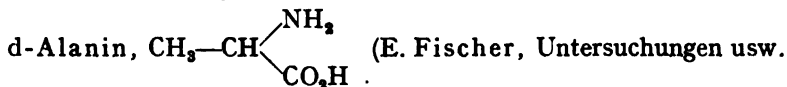
Kreatin, Methylguanidinessigsäure,



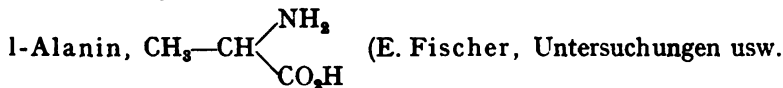
(1. J. Volhard, Ztschr. f. Chem. 1869, 318; Fehling, III, 1141; 2. E. Mulder und N. Mouthaan, Bl. [2] 12, 357), bitter *kratzend*.
 1. Man erhitzt molekulare Mengen Cyanamid und Sarkosin mit Alkohol auf 100°. 2. Zu einer Lösung von 1 T. Fleischextrakt in 20 T. Wasser setzt man Bleiessig in geringem Überschuß hinzu. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und auf 1 T. eingedampft.



Strecker, A. 75, 31), stark süß. Die Lösung von 2 T. Aldehydammoniak und 1 T. Blausäure wird mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade eingedampft. Man filtriert den ausgeschiedenen Salmiak ab und entzieht dem Rückstand durch wenig Wasser das Alanin. Die Lösung wird mit Bleihydroxyd gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft.



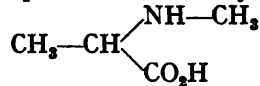
S. 63; B. 39, 462, 463; B. 32, 2454, 2458). „Das reine d-Alanin schmeckt ziemlich stark süß, hat aber, wenn es in fein gepulverter Form geprüft wird, einen schwach faden Nachgeschmack. Genau so verhält sich übrigens auch das l-Alanin, so daß eine Geschmacksverschiedenheit bei diesen beiden Isomeren nicht besteht.“ 1. d-Alanin wird aus hydrolysierten Proteinprodukten, am bequemsten aus Abfällen der Mailänder Grège (Seide) abgeschieden. 2. dl-Benzoylalanin, das durch Behandlung einer Lösung von 3 g Alanin in 30 g Wasser mit 14,5 g Benzoylchlorid und 22 g Natriumbicarbonat erhalten wird, wird der Alkaloidspaltung unterworfen. Die Mutterlauge von l-Benzoylalanin-brucinsalz (siehe l-Alanin) wird durch Alkalilauge vom Alkaloid befreit. Das angesäuerte Filtrat scheidet noch racemisches Benzoylalanin ab. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen im Vakuum rohes d-Benzoylalanin. Je 13,3 g des letzteren werden mit 23 g Strychnin in 300 g heißem Wasser gelöst. Das ausgeschiedene Strychninsalz wird mehrmals umkrystallisiert und dann mit n-Kalilauge zerlegt. Schließlich erhitzt man das d-Benzoylalanin mit viel 20 proz. Salzsäure im Druckrohr auf 100°, um die Benzoylgruppe abzuspalten.



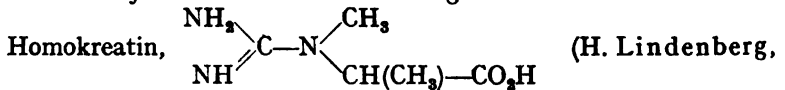
S. 95; B. 32, 2455; E. Fischer und O. Warburg, A. 340, 170), süß *mit fadem Nachgeschmack* (siehe d-Alanin!). 1. dl-Alanin wird der Vergärung mit *Aspergillus niger* unterworfen. 2. 65 g racemisches Benzoylalanin werden mit 157 g krystallwasserhaltigem Brucin in 280 ccm heißem Wasser gelöst. Das abgeschiedene Salz wird mehrmals umkrystallisiert, von Alkaloid befreit und wie die d-Verbindung gespalten. Das Alanin wird aus seinem Chlorhydrat zweckmäßig durch Bleioxyd

freigemacht. 3. l-Brompropionsäure wird mit Ammoniak umgesetzt (F. u. W.).

α -Methylaminopropionsäure, Methylalanin,

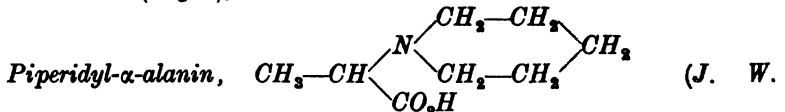


(H. Lindenberg, J. pr. N.F. **12**, 250; E. Ganßer, H. **61**, 16), stark süß. Man mischt 20 T. α -Brompropionsäureäther mit 30 T. gesättigter Methylaminlösung (33 proz.) unter guter Kühlung, erhitzt 3 Stunden im Druckrohr auf 140° , kocht die Flüssigkeit mit heiß gesättigter Barytlösung (2 Mol) 10 Stunden im Wasserdampfstrom, fällt den Baryt mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure aus, die Bromwasserstoffsäure mit Silbercarbonat, gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff, entfernt Spuren von Schwefelsäure genau mit Baryt und dampft das Filtrat ein. Krystalle werden mit Alkohol gewaschen.

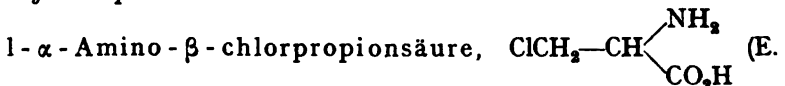


J. pr. N.F. **12**, 253), sehr bitter. Aus Cyanamid und α -Methylaminopropionsäure mit etwas Ammoniak.

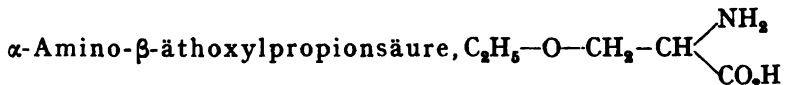
Auch das Anhydrid, das α -Methylguanidopropionsäurelactam (S. 501), schmeckt sehr bitter.



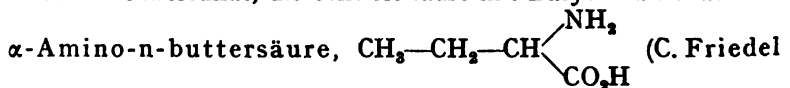
Brühl, B. **9**, 41), geschmacklos. Aus α -Chlorpropionsäureäther mit überschüssigem Piperidin.



Fischer und K. Raske, B. **40**, 3719), deutlich süß. l-Serinmethylesterchlorhydrat wird bei Gegenwart von Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das entstandene l- α -Amino- β -chlorpropionsäuremethylesterchlorhydrat wird mit Salzsäure im Druckrohr auf 100° erhitzt.

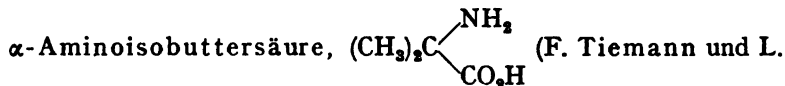


(H. Leuchs und W. Geiger, B. **39**, 2647), süß. Das aus Äthoxyacetaldehyd erhaltene Aminonitril wird mit Salzsäure erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt. Man dampft im Vakuum ein, entfernt das Chlor mit Silbersulfat, die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat usw.

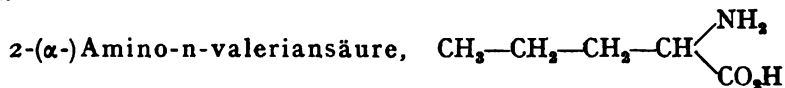


und V. Machuca, A. Spl. **2**, 71; E. Fischer und A. Mouneyrat,

B. **33**, 2387), süß. 100 g α -Brombuttersäure werden mit 400 g bei 0° gesättigter Ammoniaklösung 6 Stunden auf 100° erhitzt. Man dampft zur Krystallisation ein, läßt 2 Stunden mit dem 5 fachen Volumen 95 proz. Alkohol stehen und krystallisiert die ausgeschiedene Aminosäure mehrmals aus verdünntem Alkohol um.

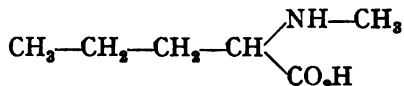


Friedländer, B. **14**, 1970; N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1726), süß. Man erhitzt 13 g Cyankalium, 10,6 g Salmiak und 11,6 g Aceton mit wenig Wasser in einer Druckflasche 5 Stunden auf 50–60°, gibt dann das gleiche Volumen rauchender Salzsäure hinzu und sättigt unter Kühlung mit Salzsäuregas. Nach einem Tage verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, kocht 2 Stunden, dunstet zur Trockne ein und extrahiert mit einem Gemisch von Alkohol und Eiteläther. Die Lösung wird abgedampft und mit Silberoxyd von Salzsäure befreit.



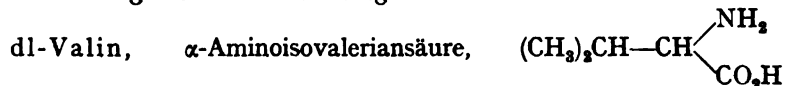
(r. A. Lipp, A. **211**, 359; z. M. D. Slimmer, B. **35**, 404), süß. 1. Butyraldehyd-ammoniak wird mit Blausäure und Salzsäure behandelt. 2. α -Brom-n-valeriansäure wird nach der bei α -Aminoisovaleriansäure angegebenen Vorschrift mit Ammoniak umgesetzt.

2-(α -)Methylamino-n-valeriansäure

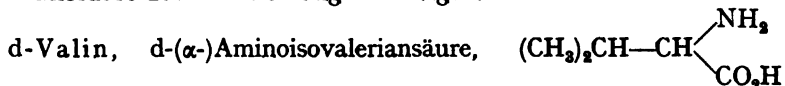


(A. Menozzi und C. Belloni, G. **17**, 116; conf. W. Sternberg, Arch. f. Anatom. und Physiol., phys. Abt., Spl. **1905**, 211), süß (M. und B.); bitter (St.). Man erwärmt äquivalente Mengen Butyraldehyd und Blausäure in konz. wässriger Lösung, gibt dann Methylaminlösung (1 Mol) hinzu und erwärmt abermals. Das gebildete Nitril wird durch Salzsäure verseift.

Sternbergs Geschmacksangabe dürfte falsch sein.



(M. D. Slimmer, B. **35**, 400; E. Fischer, B. **35**, 2662), süß. 500 g α -Bromisovaleriansäure, 1500 g bei 15° gesättigtes Ammoniakwasser und 500 g käufliches Ammoncarbonat werden 8 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Man dampft auf $\frac{1}{3}$ ein, um den größten Teil der Aminosäure zur Abscheidung zu bringen.

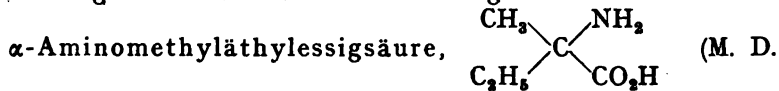


(E. Fischer, B. **39**, 2322, 2328). „Wie bekannt unterscheiden sich die

beiden Leucine sehr deutlich im Geschmack, der auffallenderweise bei der natürlichen l-Verbindung fade und schwach bitter ist, während der optische Antipode ausgesprochen süß schmeckt. Einen ähnlichen Unterschied, wenn auch nicht so ausgeprägt, zeigen die beiden Valine. Die natürliche d-Verbindung ist nur ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter, während die l-Verbindung, die man bisher in der Natur nicht gefunden hat, ziemlich stark süß ist. Der früher¹⁾ angegebene schwach süße Geschmack des Racemkörpers rührt wohl hauptsächlich von der l-Verbindung her.“ Die methylalkoholische Mutterlauge vom Formyl-l-valin-brucinsalz wird im Vakuum eingedunstet und Formyl-d-valin, wie bei der l-Verbindung angegeben ist, isoliert. Die Formylgruppe wird durch Bromwasserstoffsäure abgespalten (siehe unten!).

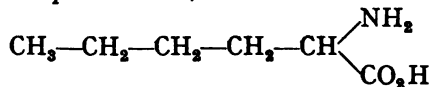


(1. E. Fischer, B. **39**, 2322; 2. F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **1**, 28), ziemlich stark süß (siehe oben!). 1. Man stellt Formyl-dl-valin her, indem man die Aminosäure mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge wasserfreier Ameisensäure erhitzt, die Flüssigkeit abdampft und diese Operation noch zweimal wiederholt. 20 g dl-Formylvalin werden mit 54,5 g Brucin in 600 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Nach 2 stündigem Stehen bei 0° saugt man das Formyl-l-valinsalz ab und wäscht es mit kaltem Methylalkohol. 30 g Salz werden in 180 g Wasser gelöst und bei 0° mit 60 ccm n-Natronlauge gefällt. Man saugt ab und extrahiert das Filtrat noch je einmal mit Chloroform und Äther. Dann gibt man sofort 40 ccm n-Salzsäure hinzu und dampft bei 10—15 mm Druck bei einer Temperatur unter 40° ein, kühlt ab und fügt noch 20 ccm n-Salzsäure hinzu. Das Formylvalin wird mit der 10 fachen Menge 10 proz. Bromwasserstoffsäure 1 Stunde gekocht. Man dampft die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne und fällt die Aminosäure in alkoholischer Lösung mit Ammoniak aus. 2. Racemisches Valin wird bei Gegenwart von Zucker mit Hefe vergoren.



Slimmer, B. **35**, 406; Darst. conf. N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1726). „Die wässrige Lösung schmeckt süßer als die von Glykokoll.“ Man kondensiert Methyläthylketon mit Blausäure usw. Zweckmäßiger arbeitet man nach der bei Aminoisobuttersäure gegebenen Vorschrift, indem man das Keton mit Salmiak und Cyankalium usw. behandelt (Z. und St.).

2-(α -)Amino-n-capronsäure, 2-Aminohexansäure-1,



¹⁾ B. **35**, 2662.

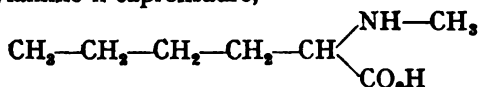
(G. Hüfner, J. pr. N.F. 1, 6; E. Fischer, B. 35, 2662), schwach süß. α -Bromcapronsäure wird mit überschüssigem Ammoniak im Druckrohr auf 120° erhitzt. Man dampft ab, beseitigt Bromammonium durch Kochen mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat und entfernt gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff usw.

d- α -Amino-n-capronsäure, Caprin,



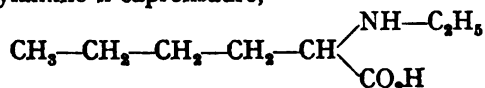
(E. Abderhalden und A. Weil. H. 84, 39), schwach süß. 5 kg frisches Rinderrückenmark wird mit 15 l konz. Salzsäure angerührt. Nach 2—3 Tagen kocht man 8 Stunden am Rückflußkühler, dampft im Vakuum ein und verestert den Rückstand 3 mal unter Verwendung von je 3 l Eitelalkohol. Die Esterfraktion von Sdp._{0,1} 100—150° (Ölbadtemperatur) wird mit der 10 fachen Menge Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Säure fraktioniert krystallisiert.

2-(α -)Methylamino-n-capronsäure,



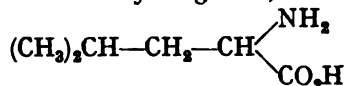
(E. Duvillier, A. ch. [5] 29, 166), bitter. Man mischt α -Bromcapronsäure mit konz. wässriger Methylaminlösung (2—3 Mol) und erhitzt nach Beendigung der Hauptreaktion 10 Stunden im Druckrohr auf 100°. Dann kocht man mit Baryt, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus, dampft das Filtrat ein und macht die Aminosäure mit Silbercarbonat frei.

2-(α -)Äthylamino-n-capronsäure,



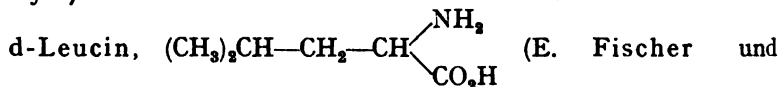
(E. Duvillier, A. ch. [5] 29, 166), bitter. Darstellung analog der vorangegangenen Verbindung.

dl-Leucin, α -Aminoisobutyllessigsäure,

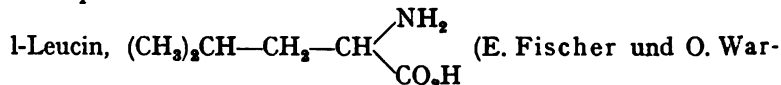


(1. E. Fischer, B. 33, 2371; F. Ehrlich, B. 40, 2559. 2. E. Fischer und W. Schmitz, B. 39, 353; 37, 2492; 3. E. Fischer, B. 33, 2372; E. Schulze und E. Bosshard, H. 10, 135), schwach süß (siehe auch d-Leucin). 1. 100 g Valeraldehyd und 80 g gepulvertes Cyankalium werden mit 1 l Äther versetzt. Dazu tropft man unter Schütteln und Kühlung 96 ccm konz. Salzsäure. Nach 24 Stunden wird die Ätherlösung im Vakuum bei 20° verdampft, der ölige Rückstand mit 220 ccm 10 proz. alkoholischem Ammoniak 4—5 Tage stehen gelassen oder nach 1—2 Tagen 1—2 Stunden im Autoklaven auf 80—90° erhitzt. Dann versetzt man langsam unter Kühlung mit 200 ccm konz. Salzsäure und nach einiger Zeit mit demselben Volumen Salzsäure, verjagt den Alkohol und kocht die Flüssigkeit zweimal mit Wasser auf ein kleines Volumen ein. Dann folgt Behandlung mit Tierkohle, Abdampfen im Vakuum

und Fällung des Leucins mit Ammoniak. Man kann auch aus dem Gemisch von Salmiak und Leucin-chlorhydrat das letztere mit warmem Alkohol ausziehen und mit konz. Ammoniak zerlegen. 2. 10 g α -Bromisocapronsäure (aus Isobutylbrommalonsäure oder käuflicher Isocapronsäure) werden mit 50 ccm konz. Ammoniak 4 Stunden auf 100° erhitzt usw. 3. Natürliches Leucin wird mit Barytwasser 3 Tage auf 150—160° erhitzt. 40 g Rohleucin werden mit 600 g Wasser und 40 g gelbem Bleioxvd 7 Stunden im Autoklaven auf 160° erhitzt.



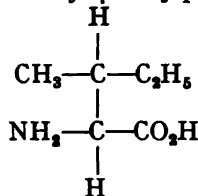
O. Warburg, B. **38**, 3997, 4005; E. Fischer, B. **39**, 2328; 1. E. Fischer, B. **33**, 2373; 2. ders. und O. Warburg, B. **38**, 3998; 3. ders. und H. Carl, B. **39**, 3998). „Zum Schluß führen wir noch eine merkwürdige Beobachtung bezüglich des Geschmacks der beiden Leucine an. Während die natürliche l-Verbindung fade und ganz schwach bitter schmeckt, hat der optische Antipode, der bisher in der Natur nicht gefunden wurde, einen ausgesprochen süßen Geschmack. Dadurch erklärt es sich, daß das racemische Leucin auch schwach süß schmeckt.“ 1. Benzoyl-dl-Leucin wird durch Schütteln des Leucins mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge und viel Natriumbicarbonat erhalten. 30 g dl-Leucin und 37,7 g Cinchonin (gl. Mol) werden in 3 l siedendem Wasser gelöst. Das rohe Salz des Benzoyl-d-leucins (30 g) wird aus 100 T. Wasser umkrystallisiert und mit Alkalilauge von Cinchonin befreit. Die Benzoylgruppe wird durch Kochen mit viel 10 proz. Salzsäure dem Molekül entzogen. 2. Leucin wird mit der 1½ fachen Menge wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft bei 20 mm Druck das Lösungsmittel möglichst ab und erwärmt den Rückstand mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stunden auf 100°. Die Operation wird dann nochmals wiederholt. Unverändertes Leucin wird mit wenig eiskalter n-Salzsäure ausgewaschen. 50 g des so erhaltenen Formyl-dl-leucins werden mit 124 g wasserfreiem Brucin und 4 l Eitelalkohol bis zur Lösung erwärmt. Das Leucinsalz des Formyl-d-leucins wird nach 12stündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt und durch Natronlauge zerlegt. Die Formylgruppe wird durch Kochen mit 10 proz. Salzsäure abgespalten. Aus dem Chlorhydrat wird die Salzsäure durch Lithiumhydroxyd entfernt. d-Leucin fällt aus, während Lithiumchlorid in Lösung bleibt. 3. l- α -Bromisocapronsäure wird mit Ammoniak behandelt.



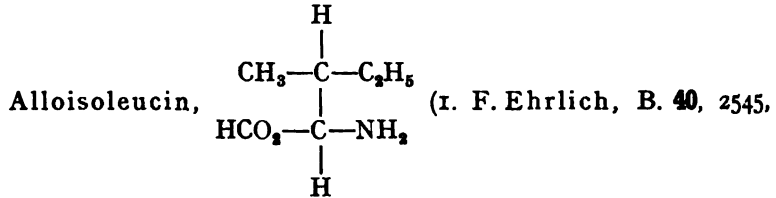
burg, B. **38**, 3997; 1. E. Fischer, B. **33**, 2377; 2. ders. und O. Warburg, B. **38**, 4004; 3. E. Erlenmeyer und A. Schöffler, J. **1859**, 596; 4. F. Röhmann, B. **30**, 1978; E. Fischer, B. **34**, 446; 5. E. Fischer und H. Carl, B. **39**, 3998), *jade und ganz schwach bitter*. Die Mutterlauge vom Cinchoninsalz des Benzoyl-d-leucins werden mit Alkalilauge

versetzt. 12 g des regenerierten Benzoylleucins werden mit 25 g kristallisiertem Chinidin in $4\frac{1}{2}$ l heißem Wasser gelöst. Man gewinnt direkt und durch Konzentrieren eine reichliche Menge des Alkaloidsalzes des Benzoylleucins, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren zerlegt wird. Abspaltung der Benzoylgruppe durch Kochen mit Salzsäure. 2. Die alkoholische Mutterlauge des Brucinsalzes des Formylleucins wird im Vakuum verdampft. Entfernung des Brucins mit Natronlauge und Abspaltung der Formylgruppe wie beim d-Leucin beschrieben. 3. Man kocht 1 T. bei 100° getrocknetes Nackenband des Ochsen 3 Stunden mit 2 T. Schwefelsäure und 3 T. Wasser, beseitigt die überschüssige Schwefelsäure in üblicher Weise mit Kalk und filtriert vom Tyrosin ab usw. Man gewinnt ca. 40 % Rohleucin. 4. Man läßt 500 g Nutrose in 5 l Wasser, welches den Chloroformwasserextrakt von ca. 1500 g Pankreas enthält, unter Zusatz von 25 g Soda und 50 g 10 proz. alkoholischer Thymollösung ca. 8 Tage bei 35° stehen, filtriert vom Tyrosin ab und dampft das genau mit Salzsäure neutralisierte Filtrat ein. Die Reinigung des Rohleucins erfolgt nach der Estermethode. 20 g werden mit 100 ccm Alkohol übergossen. Man leitet — zuletzt unter Erwärmen — Salzsäuregas ein, dampft bei weniger als 35° im Vakuum zum Sirup ab und macht den Ester bei Gegenwart von Äther unter Kühlung mit konz. Natronlauge frei. Er wird durch Fraktionierung gereinigt (Sdp.₁₈ 88°) und durch mehrstündiges Kochen mit der 20fachen Menge Wasser verseift. 5. d- α -Bromisocaprinsäure wird mit Ammoniak erhitzt.

d-Isoleucin, α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure,

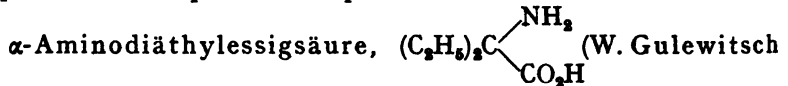


(F. Ehrlich, B. **37**, 1809; **40**, 2538, 2545). „Die wässerigen Lösungen, auch des reinsten Isoleucins zeigen ebenso wie die Verbindung selbst einen *schwach adstringierenden*, bitteren, *kreideähnlichen* Geschmack.“ Die Niederschläge eingedickter Strontianenzuckerungen werden, noch mit etwas Lauge zusammen, zu je 1 kg mit 2 l 35proz. Alkohol und 100 ccm 25proz. Ammoniak $\frac{1}{2}$ —1 Stunde geschüttelt. Der abgegossene Extrakt krystallisiert nach dem Eindampfen völlig. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol, dem einige Tropfen Ammoniak beigegeben sind, gewaschen. Dieses Rohleucin besteht zum kleineren Teil aus d-Isoleucin (neben viel gewöhnlichem Leucin). Es wird durch Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat in das Kupfersalz übergeführt. Das trockne Salz wird mit reinen Methylalkohol heiß erschöpft. Das klare Filtrat wird abgedampft, und das Kupfersalz des Isoleucins nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Dann wird es mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung mit Aluminiumhydroxyd geklärt und eingedampft.



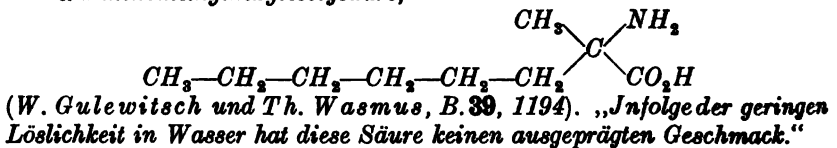
„Sehr markant ist der Unterschied beider Isomeren im Geschmack. Wie schon früher mitgeteilt, schmeckt d-Isoleucin deutlich bitter, dagegen besitzt Allo-isoleucin einen süßen Geschmack. Es zeigen sich hier also infolge einer sterischen Umlagerung ähnliche Geschmacksveränderungen, wie sie schon E. Fischer und O. Warburg, B. 38, 4005, am d- und l-Leucin sowie E. Fischer, B. 39, 2320, am d- und l-Valin beobachtet haben.“ 1. Man geht vom aktiven Valeraldehyd aus und führt ihn mit Cyankali und Salzsäure, im wesentlichen der beim rac. Leucin angegebenen Vorschrift folgend, in die Aminosäure über. Aus dem schließlich erhaltenen Gemisch von Chlorammonium und den Chlorhydraten des Isoleucins und Allo-isoleucins zieht man letztere mit kaltem Eitelalkohol aus und befreit sie in bekannter Weise mit Bleioxyd von Salzsäure. Die Reinigung erfolgt durch die Kupfersalze, welche durch Methylalkohol in Lösung gebracht werden. 5 g des Gemisches der beiden Aminosäuren werden mit 200 g Zucker in 2 l Leitungswasser gelöst und mit 100 g frischer obergäriger Reinzuchtpreßhefe vergoren. Das Filtrat wird eingedampft. Die allmählich abgeschiedenen Krystalle werden zweimal umkrystallisiert. 2. Erhitzt man natürliches, aus Strontianenzuckerungslaugen erhaltenes d-Isoleucin (B. 37, 1809) längere Zeit mit Barytwasser unter Druck, so lagert es sich z. T. in das stereoisomere d-Allo-isoleucin um. Trennung wie oben durch Vergärung.

Es findet eine Umlagerung der an einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome des Isoleucins befindlichen Gruppen statt. Die beiden Körper sind keine optischen Antipoden.

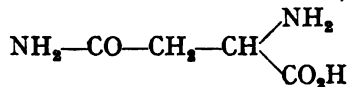


und Th. Wasmus, B. 39, 1194), süß. Darstellung nach bekanntem Schema aus Diäthylketon und Ammoniumcyanid.

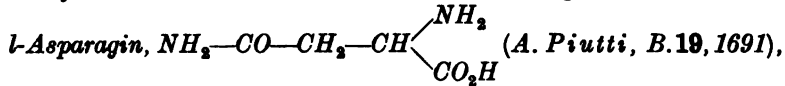
α -Aminomethylhexylelessigsäure,



d-Asparagin, Aminobernsteinsäuremonamid,

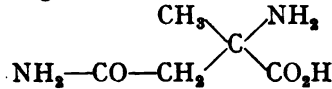


(A. Piutti, B. **19**, 1691, 1693; G. **17**, 182; **27**, I, 147), intensiv süß.
 1. Man krystallisiert Rohasparagin (aus Wickenkeimlingen) um. Die Substanz kommt aus den letzten Laugen heraus und wird durch das Kupfersalz gereinigt. Die Krystalle werden dann weiter durch Auslesen und Umkrystallisieren vom l-Asparagin getrennt. 2. Aus Maleinsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak bei 105–110°.



geschmacklos.

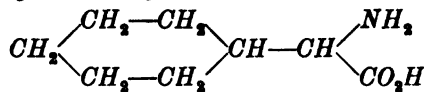
dl-Methylasparagin, Glutamin, Aminobrenzweinsäure



(A. Piutti, B. **31**, 2039), süßlich. 30 ccm Citraconsäureanhydrid werden mit 250 ccm gesättigtem alkoholischen Ammoniak 6 Stunden im Autoklaven auf 108–110° erhitzt. Man destilliert die Flüssigkeit ab, dampft zuletzt ein und reinigt die Verbindung durch das Kupfersalz.

Zweifellos ist die rechtsdrehende Komponente die Trägerin des Süßgeschmacks, denn l-Asparagin ist im Gegensatz zum d-Asparagin geschmacklos.

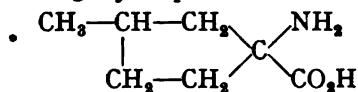
Von Cyclohexylaminoessigsäure,



(N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1727), wird der Geschmack nicht angegeben.

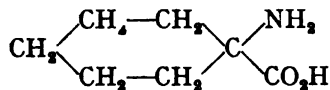
6. Alicyclische α -Aminosäuren.

Methyl-1-amino-3-cyclopentancarbonsäure-3,

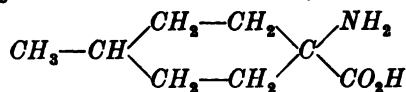


(N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1727), stark ausgeprägter süßer Geschmack. 29 g Methyl-1-cyclopentanon-3 werden mit 19,5 g Cyankalium und 16 g Salmiak in wässrig-alkoholischer Lösung, wie bei α -Aminoisobuttersäure (S. 593) beschrieben, in Reaktion gebracht. Die Säure wird mit Silberoxyd freigemacht.

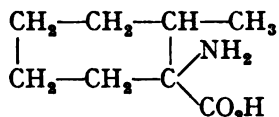
Amino-1-cyclohexancarbonsäure-1,



(N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1727), süß. Aus Cyclohexanon mit Cyankalium und Salmiak in methylalkoholischer Lösung, wie bei α -Aminoisobuttersäure beschrieben. Die Aminosäure wird aus ihrem Chlorhydrat mit Ammoniak freigemacht.

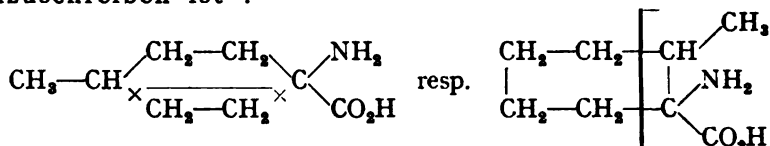
1,4,4-Methylcyclohexanaminocarbonsäure,

(A. Skita und R. Levi, B. **41**, 2925, 2931), fast geschmacklos. 22,5 g 1,4-Methylcyclohexanon, 15 g Cyankalium und 11 g Ammoniumchlorid bleiben 24 Stunden mit Alkohol stehen. Dann sättigt man mit Salzsäuregas, verdünnt am nächsten Tage mit dem doppelten Volumen Wasser und kocht 10 Stunden. Man dampft im Vakuum ab. Das Chlorhydrat der Aminosäure wird mit Alkoholäther (10 : 1) extrahiert und mit Ammoniak zerlegt.

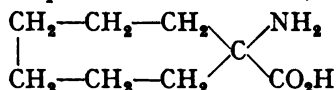
1,2,2-Methylcyclohexanaminocarbonsäure,

(A. Skita und R. Levi, B. **41**, 2925, 2936), deutlich süß. Aus 1,2-Methylcyclohexanon nach ähnlichem Verfahren wie das Isomere.

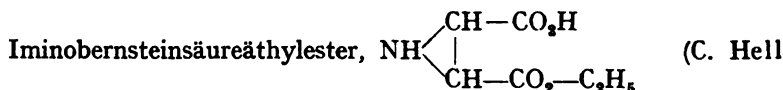
„Die 1,4,4-Aminosäure ist geschmacklos, die isomere 1,2,2-Aminosäure schmeckt deutlich süß. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Ursache hierfür in dem ersten Falle dem Leucinrest, im zweiten Falle der Isobuttersäure zuzuschreiben ist“:



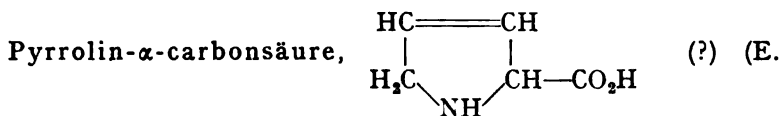
Diese Bemerkung ist nicht verständlich, da beide fraglichen Säuren süß schmecken.

Amino-1-cycloheptancarbonsäure-1,

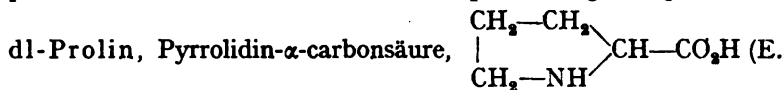
(N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. **39**, 1730), süß. 11,2 g Suberon werden mit 6,5 g Cyankalium und 5,3 g Chlorammonium in wäßrig-alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht.



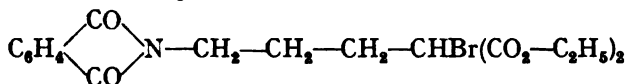
und R. Poliakoff, B. **25**, 645; conf. Th. Lehrfeld, B. **14**, 1822), bitter. Man behandelt Dibrombernsteinsäureäthylester in alkoholischer Lösung bei 60–70° mehrere Stunden lang mit Ammoniakgas. Dann löst man den erhaltenen Iminosuccinaminsäureester in Salzsäure.



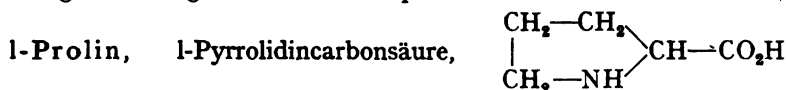
Fischer und F. Gerlach, B. **45**, 2453), süß und ganz schwach bitter. Man behandelt Carbopyrrolamid mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium. Die Säure wird mittels des Kupfersalzes gereinigt.



Fischer, B. **35**, 2662; 1. E. Fischer und E. Abderhalden, B. **37**, 3072; 2. R. Willstätter, B. **33**, 1160; 3. E. Fischer, B. **34**, 454; 4. S. P. Sörensen und A. C. Andersen, H. **56**, 240), süß. 1. Man erhitzt rohes aktives Prolin mit Barytwasser im Autoklaven auf 145°. 2. Man behandelt α , d-Dibrompropylmalonäther mit Ammoniak. 3. δ -Phthaliminopropylmalonsäurediäthylester wird in Chloroformlösung bei möglichst hellem Tageslicht bromiert. Die Bromverbindung



wird mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak 12 Stunden auf 100° erhitzt. Man filtriert, dampft zur Trockne, entfernt Halogen und Ammoniak durch Kochen mit Bleioxyd und reinigt die rohe Pyrrolidin-carbonsäure durch das Kupfersalz. 4. Natriumphthalimidmalonäther wird mit Trimethylenbromid zu γ -Brompropylphthalimidmalonäther umgesetzt. Dieser wird mit alkoholischem Natron erwärmt. Dann dampft man mit Wasser und Salzsäure ab. Kochsalz und Phthalsäure werden durch Behandlung mit starker Salzsäure beseitigt. Der Rest der Phthalsäure wird ausgeäthert. Man dampft ab, fällt die Salzsäure mit Blei- und Silbercarbonat aus, bringt die freie Säure mit Alkohol in Lösung und reinigt sie über das Kupfersalz.



(E. Fischer, H. **33**, 164; E. Fischer und E. Abderhalden, B. **37**, 3071; conf. E. Fischer und G. Reif, A. **363**, 122), süß. Darstellung aus Gelatine mittels der Estermethode. Man verseift die Esterfraktion, welche unter 0,6 mm Druck bei 40—105° Badtemperatur übergeht, durch Kochen mit Wasser und dampft die Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird in Eitelalkohol gelöst. Aus dem stark eingeeengten Filtrat wird das Prolin durch Äther gefällt. Das Rohprodukt besteht im wesentlichen aus aktivem und racemischem Prolin. Ersteres wird mittels des Kupfersalzes, das in Eitelalkohol leicht löslich ist, isoliert.

Phenylglycin, $C_6H_5-CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ (E. Fischer, B. **35**, 2663; F.

Tiemann, B. **13**, 383), nahezu geschmacklos, ganz schwach fade, etwa wie Kreide. Benzaldehydcyanhydrin wird mit alkoholischem Ammoniak (1 Mol. NH_3) 8 Stunden auf $60-80^\circ$ erhitzt.

d-Phenylglycin und l-Phenylglycin, $C_6H_5-CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ (E. Fischer

und O. Weichhold, B. **41**, 1286, 1293). „Beide Aminosäuren sind nahezu geschmacklos. Von dem charakteristischen Unterschied im Geschmack, der wiederholt bei den optischen Antipoden der Aminosäuren beobachtet wurde, ist also hier nichts zu merken.“ Aus dl-Formylglycin wird mit Cinchonin die l-Verbindung, aus der Lauge mit Chinin die d-Verbindung erhalten. Spaltung durch Bromwasserstoffsäure.

dl-Phenylalanin, $C_6H_5-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ (E. Erlenmeyer

und A. Lipp, A. **219**, 186, 193; 1. E. Erlenmeyer, A. **275**, 1, 13; 2. E. Fischer, B. **37**, 3062), süß. 1. Man kondensiert Benzaldehyd

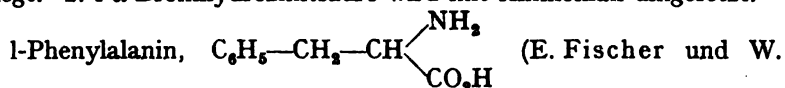
mit Hippursäure zu dem Azlacton
$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=N \\ | \quad \diagdown \\ O-CO \quad C=CH-C_6H_5 \end{array}$$
 ver-

seift dieses und reduziert es mit Natriumamalgam zu Benzoylphenylalanin. Die Benzoylgruppe wird durch Kochen mit Salzsäure abgespalten. 2. Benzylmalonsäure wird in ätherischer Lösung bromiert und dann durch Erhitzen in α -Bromhydrozimtsäure übergeführt. Diese gibt mit wässrigem Ammoniak leicht racemisches Phenylalanin. Man dampft das Reaktionsprodukt zur Trockne und kocht den Rückstand mit Alkohol aus, um Bromammonium und andere Verunreinigungen zu entfernen.

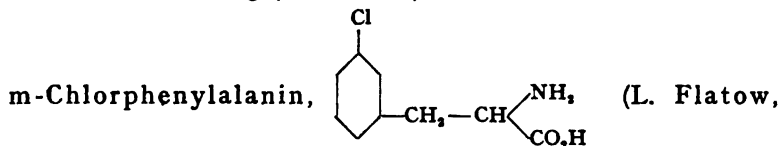
d-Phenylalanin, $C_6H_5-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ (1. E. Fischer und

W. Schoeller, A. **357**, 5, 7; 2. E. Fischer und H. Carl, B. **39**, 4002), süß. „Im Geschmack unterscheiden sich die beiden Phenylalanine ähnlich, wie es bei Leucin und Valin der Fall ist. Während d-Phenylalanin ausgesprochen süß schmeckt, zeigt l-Phenylalanin keinen süßen, vielmehr einen leicht bitteren Geschmack.“ 1. 50 g Formyl-dl-phenylalanin und 102 g wasserfreies Brucin werden in 600 g kochendem Methylalkohol gelöst. Es krystallisiert d-Formylphenylalaninsalz aus. 60 g desselben werden in 500 g Wasser von 60° gelöst. Man kühlt auf 0° ab, gibt 104 ccm n-Natronlauge hinzu, saugt das Brucin ab und macht durch Zusatz von 20 ccm 5 n-Natronlauge Formyl-d-phenylalanin frei. 10 g desselben werden mit 150 g n-Bromwasserstoffsäure 1 Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wird bei 10–15 mm Druck zur Trockne

gedampft. Das Bromhydrat wird in alkoholischer Lösung mit Ammoniak zerlegt. 2. 1- α -Bromhydrozimtsäure wird mit Ammoniak umgesetzt.

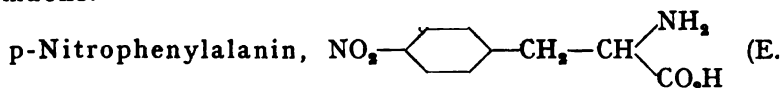


Schoeller, A. 357, 5, 6), leicht bitter (siehe d-Phenylalanin). Formyl-l-phenylalanin-brucin scheidet sich aus der Mutterlauge der d-Verbindung ab, wenn man sie 8 Tage bei 0° stehen läßt. Man dampft das Filtrat im Vakuum ein und löst den Rückstand in der 8-fachen Menge Wasser, um noch mehr dieses Salzes zu erhalten. Die Weiterverarbeitung genau wie die der d-Verbindung (siehe oben!).



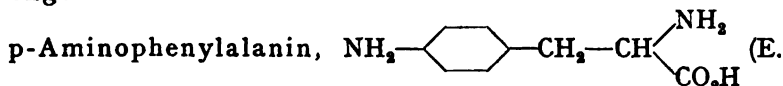
H. 64, 381, 384). „Seine wässrige Lösung schmeckt zunächst süß, dann *widerlich* bitter.“ m-Chlorbenzaldehyd wird mit Hippursäure kondensiert. Das entstandene Azlacton wird mit Alkalien aufgespalten und mit Natriumamalgam reduziert. Dann Abspaltung des Benzoesäurerestes.

Das Halogen ist die Ursache des bitteren Beigeschmacks!

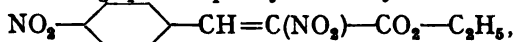


Erlenmeyer und A. Lipp, A. 219, 213, 217), bitter-süß. 1 Teil Phenylalanin wird in 3 T. konz. Schwefelsäure gelöst. Man nitriert bei 0° mit der berechneten Menge Salpetersäure ($d = 1,51$), verdünnt dann mit Wasser und entfernt die Schwefelsäure mit Bleicarbonat.

Wie so oft ist die Nitrogruppe die Ursache des bitteren Nebengeschmacks!

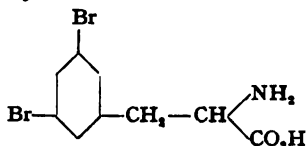


Erlenmeyer und A. Lipp, A. 219, 219; P. Friedländer und J. Mähly, A. 229, 210), süß. Aus p-Nitrozimtsäureäthyläther gewinnt man durch Nitrierung p-Nitrophenylnitroacrylsäureäther



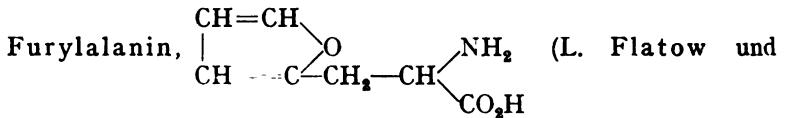
der mit Zinn und Salzsäure reduziert wird.

3,5-Dibromphenylalanin,



3,5-Dibrombenzylchlorid wird mit Natriumphthalimidmalonäther mittels Natriumäthylats kondensiert. Man erwärmt den neuen Ester mit 5 n-Natronlauge auf dem Wasserbade, um die entsprechende Phthalaminsäure zu erhalten. Letztere wird durch Kochen mit 20 proz. Salzsäure gespalten.

Vielleicht ist eine besondere Stellung der Halogene nötig, um den zu erwartenden Geschmacksumschlag nach bitter zu verhindern.



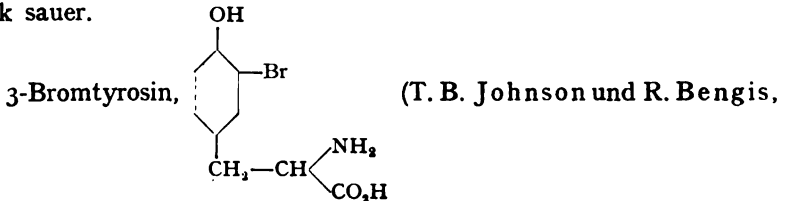
H. Fischer, H. **64**, 387), intensiv süß, darauf bitter. Man kondensiert Furfurol und Hippursäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, verseift das Furylbenzoylaminoacrylsäureazlacton mit 4 proz. Natronlauge, reduziert die entstandene Benzoylaminoacrylsäure mit der theoretischen Menge Natriumamalgam und kocht die Säure zwecks Abspaltung der Benzoylgruppe mit einem großen Überschuß 30 proz. Natronlauge. Reinigung durch das Kupfersalz.

β -Phenyl- α -aminobuttersäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (E. Fischer und W. Schmitz, B. **39**, 355, 2208), unangenehmer, ins Bitter gehender Geschmack. β -Phenyl- α -brombuttersäure wird mit Ammoniak behandelt.

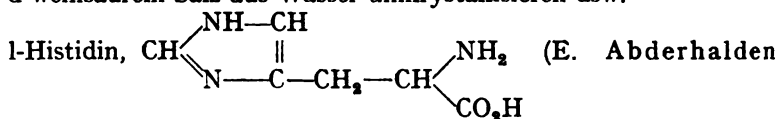
γ -Phenyl- α -aminobuttersäure,
$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (Fr. Knoop und H. Hoeßli, B. **39**, 1478), geschmacklos.

Tyrosin,
$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (E. Fischer, B. **35**, 2663; E. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey, B. **30**, 2981; A. **307**, 138; E. Fischer, B. **32**, 3639), geschmacklos. Man kondensiert *p*-Oxybenzaldehyd mit Hippursäure zu einem Azlacton, das man mit Natronlauge zu *p*-Oxy- α -benzoylaminozimtsäure verseift. Diese wird mit Natriumamalgam zu Benzoyltyrosin reduziert. Die Benzoylgruppe wird durch Kochen mit Salzsäure abgespalten. S. ferner S. 581.

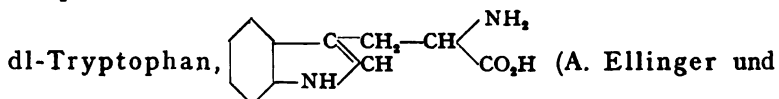
Tyrosinsulfat und -chlorhydrat (G. Städeler, A. **116**, 74, 76), stark sauer.



Wasser gibt man eine Lösung von 3,5 g d-Weinsäure in 10 g Wasser. Man dunstet im Vakuum über Schwefelsäure auf ca. 20 ccm ein. Krystalle von d-weinsaurem Salz aus Wasser umkrystallisieren usw.



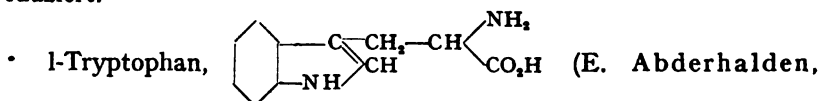
und A. Weil, H. **77**, 447; S. Fränkel, M. **24**, 229; E. Abderhalden, Biochem. Arbeitsmethoden, Bd. II, 505), *fade* bis bitter. Saures d-Tartrat: schwach sauer *mit fadem Nachgeschmack*. Man kocht 2 T. Rinderblut 10 Stunden mit 1 T. konz. Salzsäure, dampft den größten Teil der Säure hinweg, fügt Soda hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist, filtriert, macht mit Soda deutlich alkalisch und kocht das Ammoniak weg. Dann fällt man mit Quecksilberchlorid bei stets alkalisch gehaltener Reaktion. Der Niederschlag wird nochmals mit Salzsäure gelöst und wiederum mit Sodalösung gefällt. Dann wird er in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt usw.
2. Man spaltet dl-Histidin mit d-Weinsäure.



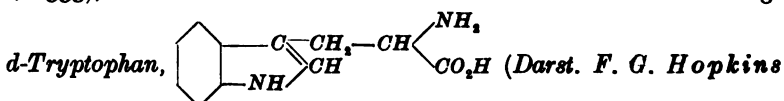
C. Flaman, B. **40**, 3029), süß. „Die synthetische Verbindung ist optisch inaktiv und schmeckt, ebenso wie E. Fischer es beim racemischen Leucin beobachtete, süß, während das Verdauungstryptophan fast geschmacklos ist.“ Indolaldehyd gibt bei der Condensation mit Hippur-

säure das Azlacton $C_8H_8N-CH=C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown C-C_6H_5 \\ | \\ CO-O \end{matrix}$. Es wird mit sehr

verdünnter Natronlauge aufgespalten und die entstandene Indolyl- α -benzoylaminoacrylsäure direkt mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert.



B. **42**, 2333), leicht bitter. Aus Casein mittels Pankreatinverdauung.



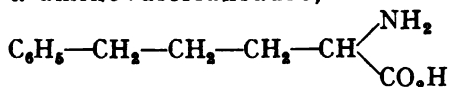
und S. W. Cole, Journ. of Physiol. **27**, 418; E. Abderhalden und M. Kempe, B. **40**, 2740; H. **52**, 208), *fast geschmacklos* (siehe dl-Tryptophan!).

5 kg Casein, 50 l 0,8 proz. Sodalösung und 20 g Pankreatin (Trypsin) werden unter Zusatz von Toluol 5—10 Tage bei 36°

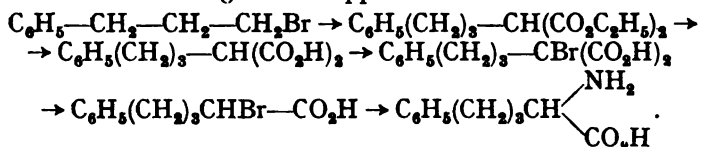
gehalten. Die Stärke der charakteristischen Bromreaktion, welche nur von der freien Säure gegeben wird, liefert einen Anhaltspunkt dafür, wann die größte Menge Tryptophan gebildet ist. Man erwärmt auf 80° , versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure und fällt die Aminosäure mit Quecksilbersulfatlösung aus. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird nach Zusatz von Schwefelsäure mit wenig Quecksilbersulfat versetzt, um Cystin und Harze vorerst abzuscheiden. Schließlich wird das Tryptophan als Quecksilberdoppelsalz isoliert. Letzteres wird mit Baryumsulfid zerlegt. Die filtrierte Flüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Alkohol im Vakuum eingedampft.

Dieses Präparat wurde von Hopkins-Cole als linksdrehend bezeichnet; von Abderhalden unter anderen Versuchsbedingungen untersucht, erwies sich es als rechtsdrehend.

δ -Phenyl- α -aminovaleriansäure,

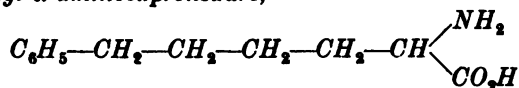


(J. v. Braun und O. Kruber, B. **45**, 389), *fade*, ganz wenig süß. Die Synthese durchläuft folgende Etappen:



Die Darstellung verläuft völlig, wie S. 576 angegeben.

ϵ -Phenyl- α -aminocaprinsäure,



(J. v. Braun und O. Kruber, B. **45**, 391), *fade*.

Isobenzaldoximacetsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—N—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, Na-

triumsalz intensiv und anhaltend süß, siehe S. 313.

Die Verbindung kann als substituierte Amidoxyleisigsäure aufgefaßt werden (siehe unten!).

Während der Geschmack so vieler vom Ammoniak derivierender Säuren bekannt ist, hat man leider die Prüfung der analogen vom Hydrazin und Hydroxylamin abstammenden Säuren vernachlässigt, trotzdem es nicht fern lag, diese zu kosten. Es fehlen z. B. Geschmacksangaben von

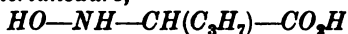
*Hydrazinoessigsäure, $\text{NH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (W. Traube und E. Hoffa, B. **29**, 2729; **31**, 164);*

*Hydrazinodiessigsäure, $\text{NH}_2\text{—N}(\text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H})_2$ (Th. Curtius und L. Hussong, J. pr. N.F. **83**, 249);*

o-, *m*- und *p*-Hydrazinobenzoësäure, $\text{NH}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—CO}_2\text{H}$
(*E. Fischer*, *B.* **13**, 680; *A. Roder*, *A.* **236**, 164; *E. Fischer*, *A.* **212**, 337);

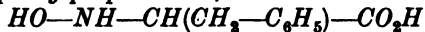
α -Amidoxylessigsäure, $\text{HO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ und

α -Amidoxylovaleriansäure,



(*W. Traube*, *B.* **28**, 2300);

α -Amidoxyphenylpropionsäure,



(*W. Traube*, *B.* **28**, 2301);

α -Amidoxy-*n*-buttersäure, -*n*-valeriansäure, -*n*-capronsäure und -*n*-caprylsäure (*W. v. Miller* und *J. Plöchl*, *B.* **26**, 1548—1558).

2. β -, γ - usw. Aminosäuren.

a) Monocarbonsäuren.

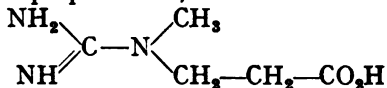
β -Alanin, β -Aminopropionsäure, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (1. *S. Hoogewerff* und *W. A. van Dorp*, *R.* **10**, 5; *F. Lengfeld* und *J. Stieglitz*, *Am.* **15**, 508; 2. *E. Mulder*, *B.* **9**, 1903; *F. H. Holm*, *Ar.* **242**, 590, 604; *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, *H.* **85**, 114), schwach süß; * *geschmacklos*. 1. 20 g Succinimid werden mit Kaliumhypobromid, dargestellt aus 32 g Brom und 900 g 10 proz. Kalilauge, 2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Man dampft mit überschüssiger Salzsäure ein und extrahiert den Rückstand mit Eitelalkohol. 2. 1 T. β -Jodpropionsäure bleibt mit 20 T. konz. Ammoniak einige Wochen stehen. Dann wird mit Bleioxyd eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Die erstarrte Masse wird abgepreßt und aus konz. wässriger Lösung mit Alkohol fraktioniert gefällt.

β -Methylaminopropionsäure, β -Methylalanin,



(*E. Ganßer*, *H.* **61**, 38), etwas süßlich. Man erhitzt 20 g β -Jodpropionsäure mit 30 g 33 proz. Methylaminlösung 6 Stunden im Druckrohr auf 120°, kocht mit Barytwasser (1½ Mol.) und verfährt dann, wie bei der entsprechenden α -Verbindung angegeben.

β -Methylguanidopropionsäure,



(*E. Ganßer*, *H.* **61**, 43), schwach bitter. Aus Cyanamid und β -Methylaminopropionsäure.

Phenyl- β -alanin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H} \end{array}$ (*Th. Posner*, *B.* **33**,

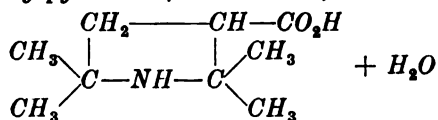
2320; *conf. derselbe*, *B.* **33**, 2316; **36**, 4310), *geschmacklos*.

dl- β -Aminobuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (E. Fischer, B. 35, 2663; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt. 1905, 220), fast geschmacklos (F.); bitter (St.).

d- β -Aminobuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (E. Fischer und H. Scheibler, A. 383, 348), wenig charakteristisch.

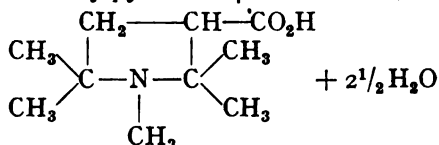
β -Aminoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{—CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (E. Fischer, B. 35, 2663; M. D. Slimmer, B. 35, 400, 408), sehr schwach süß, dann schwach bitter. 50 g Dimethylacrylsäure, aus α -Bromisovaleriansäure mit Diäthylanilin erhalten, werden mit 500 g wässrigem Ammoniak ($d = 0,892$) 18 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt. Man kocht die Flüssigkeit auf, erhitzt sie mit 15 g Baryumhydroxyd bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs, fällt den Baryt genau aus und dunstet das Filtrat ein. Der Rückstand wird in Eitelalkohol gelöst und mit Äther gefällt.

α, α' -Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäure,



(H. Pauly und A. Hültenschmidt, B. 36, 3358, 3362), indifferent.

N, α, α' -Pentamethylpyrrolidin- β -carbonsäure,

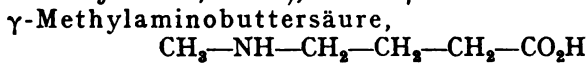


(H. Pauly und A. Hültenschmidt, B. 36, 3360, 3362), indifferent, mit schwach bitterem Nachgeschmack. „In bezug auf den Geschmack sind unsere Pyrrolidin- β -carbonsäuren im Gegensatz zu den stark süß schmeckenden Pyrrolidin- α -carbonsäuren wirkungslos, nur hinterläßt die am Stickstoff methylierte Pentamethylsäure einen schwach bitteren Nachgeschmack.“

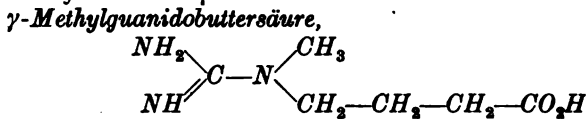
Hexahydroanthranilsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH—CO}_2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH—NH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ (A. Einhorn

A. Meyenberg, B. 27, 2470), bitter. Eine Lösung von 10 g Anthranilsäure in 400 ccm Amylalkohol wird mit 32 g Natrium behandelt. Die entstandenen Säuren werden verestert. Neutrale Ester werden ausge-

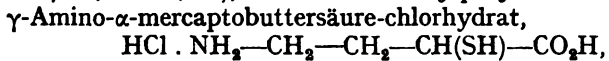
flüchtig und der Ester 12 Stunden mit 10 P. Wasser gekocht.
γ-Aminobuttersäure, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer, *Untersuchungen usw.*, S. 683), nicht süß.



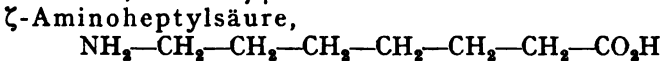
(E. Ganßer, H. **61**, 53), *eigentümlich süß aromatisch*. Durch Einwirkung von Methylamin auf *γ*-Chlorbuttersäureäther.



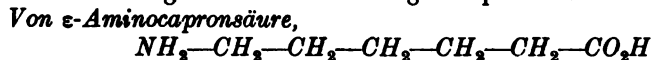
(E. Ganßer, H. **61**, 61), *ohne deutlich ausgeprägten Geschmack*.



kratzend bitter, siehe S. 742.

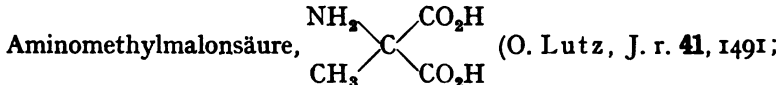


(I. A. Manasse, B. **35**, 1367; 2. O. Wallach, A. **309**, 19; **312**, 206), schwach süßlich. 1. Die Synthese durchläuft folgende Etappen: ϵ -Phenoxyamylamin \rightarrow ϵ -Phenoxyamylphthalimid \rightarrow ϵ -Bromamylphthalimid \rightarrow ϵ -Phthalimido-amylmalonäther \rightarrow ζ -Aminoheptylsäure. 2. Suberonoxim wird mit Eisessig-Schwefelsäure oder mit mäßig konz. Schwefelsäure zu Isosuberonoxim umgelagert. Dieses wird mit 20proz. Salzsäure gekocht und dann abgedampft usw.

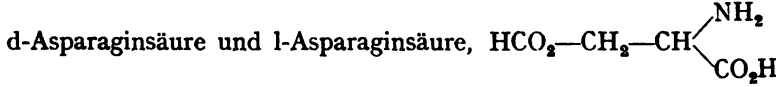


(S. Gabriel und Th. A. Maas, B. **32**, 1266), *ist der Geschmack nicht bekannt*.

b) Dicarbonsäuren.



C. **1910**, I, 907), sauer.

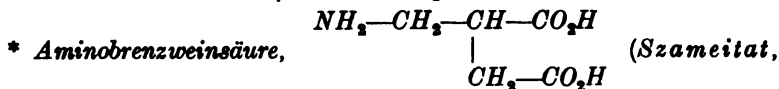


(A. Piutti, B. **19**, 1693), schwach sauer.

Leider sind nicht die Natriumsalze gekostet worden. Ihr Geschmack könnte darüber Aufschluß geben, ob in den Asparaginsäuren der physiologische Charakter der α - oder der β -Aminosäuren stärker ausgeprägt ist. Das erstere dürfte der Fall sein. Denn in dem Asparagin und Glutamin (S. 598, 599), in dem die β -Carboxylgruppe durch Amidbildung verankert und dadurch beseitigt ist, tritt der Süßgeschmack der α -Aminosäuren frei hervor. Außerdem schmeckt Methylasparaginsäure süß.

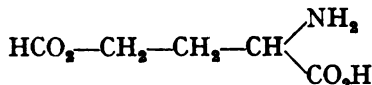
dl-Methylasparaginsäure, $\text{HCO}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ (A.

Piutti, B. 31, 2044), süß-säuerlich. 15 g Methylasparagin werden mit 56,8 ccm Salzsäure (7,821 g HO enthaltend) 2 Stunden gekocht. Dann versetzt man mit 28,4 ccm wässrigem Ammoniak.

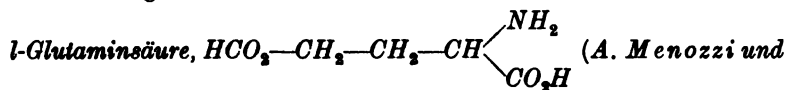


Privatmitteilung), nicht charakteristisch.

d-Glutaminsäure, Amino-n-brenzweinsäure,



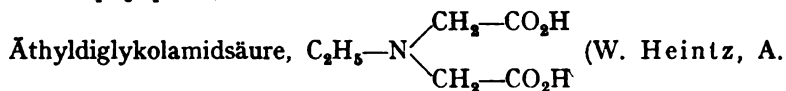
(A. Menozzi und G. Appiani, Atti d. R. Acc. dei Lincei, Rendc. 1893, II, 415 ff.; B. 27, Ref. 122; E. Fischer, B. 35, 2663; Darst. r. H. Hlasiwetz und J. Habermann, A. 169, 150; R. Cohn, H. 26, 395; 2. E. Fischer, B. 32, 2464), *eigentümlich*; schwach sauer, *hinterher fade*. 1. Man schüttelt 500 g Casein mit $1\frac{1}{2}$ l rauchender Salzsäure im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden wiederholt durch, kocht 6 Stunden, dampft das Filtrat auf ca. $\frac{3}{4}$ l ein und sättigt es mit HCl-Gas. Nach Zusatz des gleichen Volumens eiskalten Alkohol saugt man die salzsaure Glutaminsäure ab. 2. dl-Benzoylglutaminsäure wird mittels des Strychninsalzes gespalten. Das Salz der l-Verbindung ist viel schwerer löslich als das der d-Verbindung.



G. Appiani, Atti d. R. Acc. dei Lincei, Rendc. 1893, II, 415 ff.; B. 27, Ref. 123; E. Schulze und E. Bosphard, H. 10, 138; E. Fischer, B. 32, 2464), *geschmacklos*. Aus der dl-Säure durch Vergärung mit *Penicillium glaucum*, Reinigung über Baryum- und Kupfersalz. Man kristallisiert die dl-Säure wiederholt um (M. und A.) oder spaltet sie mittelst des Strychninsalzes (F. siehe oben).

Menozzi und Appiani weisen auf Analogie der Glutaminsäuren mit den Asparaginen hin, die sich auch durch den Geschmack unterscheiden.

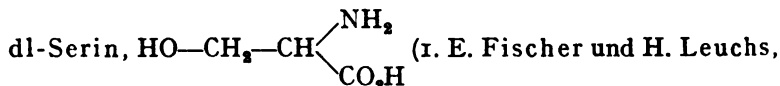
Diglykolamidsäure, $\text{HCO}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (W. Heintz, A. 124, 305). *Barytsalz*, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2\text{Ba}$, *schwach fade*, nicht salzig; *Zinksalz*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NZn}$, *sehr schwach*, etwas metallisch.



132, 6), intensiv und nicht unangenehm sauer.

Der Eintritt von Hydroxylgruppen in das Molekül der Aminosäuren ist nicht ohne Einfluß auf den Geschmack. Da das Hydroxyl der Träger des Süßstoffcharakters in so vielen Verbindungen ist, so sollte man eine Verstärkung bzw. Erweckung des Süßgeschmacks erwarten. Ob nun die an sich süßen α -Aminosäuren durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe an Geschmacksintensität gewinnen, ist noch nicht untersucht worden (conf. S. 585). β -Aminosäuren, die an sich wenig charakteristisch schmecken, erhalten aber öfters durch ein Hydroxyl den Charakter von Süßstoffen, wenn man sich aus dem geringen Material einen Rückschluß gestatten darf. Daß eine Mehrheit von Hydroxylen dem Molekül Süßkraft verleiht (siehe d-Glykosaminsäure und Aminoglykoheptonsäure), ist nicht verwunderlich.

a) α -Aminosäuren.



B. 35, 3790; 2. E. Erlenmeyer jun., B. 35, 3770; ders. und F. Stoop A. 337, 250; 3. H. Leuchs und W. Geiger, B. 39, 2644), süß. 1. Glykonaldehyd, aus Dioxymalonsäure dargestellt, wird mit alkoholischem Ammoniak und Blausäure behandelt. Dann verseift man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure usw. 2. Aus Ameisensäureäther und Hippursäureäther entsteht mittelst Natriumäthylats das Natriumsalz des Oxy-

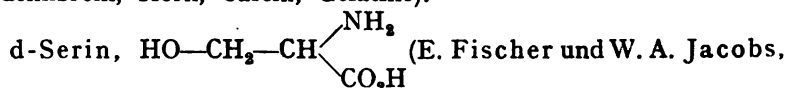
methylenhippursäureäthers $\text{NaO}-\text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Aus

diesem gewinnt man durch Einwirkung von Aluminiumamalgam

N-Benzoylserinester $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, aus letzterem

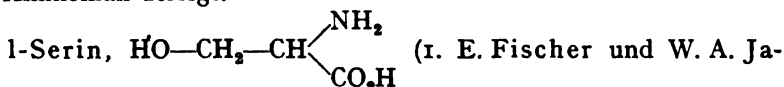
durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Serin. 3. Äthoxyacetaldehyd wird mit Ammoniak und Blausäure kondensiert. Verseifung mit Bromwasserstoffsäure ergibt Serin.

Schließlich entsteht letzteres auch durch Hydrolyse von Proteinen (Seidenfibroin, Horn, Casein, Gelatine).

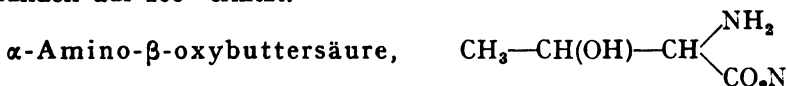


B. 39, 2942, 2948), süß. „Ähnlich wie bei den isomeren Leucinen und Valinen zeigt sich auch hier eine deutliche Geschmacksdifferenz. Das d-Serin schmeckt nämlich ausgesprochen süß, bei der natürlichen l-Verbindung ist das Süße auch noch deutlich bemerkbar, aber viel schwächer, und dafür merkt man einen faden Beigeschmack.“ p-Nitrobenzoyl-dl-serin entsteht, wenn man dl-Serin, n-Kalilauge, p-Nitrobenzoylchlorid und Benzol unter Eiskühlung schüttelt. Man löst 45 g des Racemkörpers und 57,5 g wasserfreies Chinin in 2 l 50 proz. Alkohol

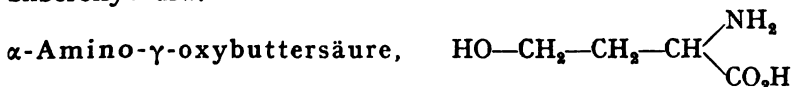
42 g dieses Salzes werden in 400 ccm 50 proz. heißen Alkohol gelöst und mit 73,5 ccm n-Natronlauge versetzt. Man kühlt sofort, destilliert dann den Alkohol bei 15—20 mm Druck ab, schüttelt den Rückstand mit 150 g Wasser und fällt das Filtrat mit 15 ccm 5n-Salzsäure aus. 20 g Nitrobenzoyl-d-serin werden mit 250 ccm 16 0/0iger Bromwasserstoffsäure 2½ bis 3 Tage lang gekocht. Das Filtrat wird bei 12—15 mm Druck zum Syrup abgedampft, dieser in 150 ccm 96 proz. Alkohol gelöst und mit Ammoniak zerlegt.



cobs, B. **39**, 2942, 2948; 2. E. Fischer, B. **40**, 1501), schwach süß mit *fadem Beigeschmack* (siehe oben). 1. Die Mutterlauge von p-Nitrobenzoyl-d-serin-chininsalz wird im Vakuum von Alkohol befreit. Der Rückstand wird in 8 ccm heißem Wasser gelöst und mit 99 ccm n-Natronlauge versetzt. Das Filtrat wird im Vakuum auf 100 ccm abgedampft und mit 25 ccm 5n-Salzsäure gefällt. Dieses p-Nitrobenzoyl-1-serin wird in das Brucinsalz übergeführt. 25 g werden mit 39 g trockenem Brucin in 200 g heißem Wasser gelöst. 47 g des ausgeschiedenen Salzes werden in 400 g warmem Wasser mit 73,5 ccm n-Natronlauge gefällt. Das Filtrat wird mit Chloroform und Äther ausgeschüttelt, bei 15—20 mm Druck auf 100 ccm abgedampft und 20 ccm 5n-Salzsäure gefällt. Das freie 1-Serin wird wie die d-Verbindung gewonnen. 2. Die Ester der α -Aminosäuren, welche durch Hydrolyse von Seide oder Seidenfibroin mit Salzsäure entstehen, werden bei 0,2—0,5 mm B. abdestilliert, bis die Badetemperatur 140° beträgt. Der Rückstand wird in 2—3 T. heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit Serinanhidrid geimpft. Die Krystalle werden isoliert und aus Wasser umkrystallisiert. Aus der wäßrigen Mutterlauge scheidet sich 1-Serinanhidrid aus. Es wird behufs Spaltung mit 10 Vol.-T. 48 proz. Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 100° erhitzt.



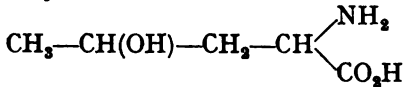
(W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., **1905**, 228; E. Egoroff, J. r. **35**, 466; C. **1903**, II, 554), süß. Crotonsäure wird in petrolätherischer Lösung in Kältemischung mit N_2O_4 behandelt. Es entsteht α -Nitro- β -oxybuttersäure. Diese wird mit Zinn und Salzsäure reduziert. Man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, Chlorammonium mit Bleioxyd, gelöstes Blei mit H_2S , Spuren Salzsäure mit Silberoxyd usw.



(1. E. Fischer und H. Blumenthal, B. **40**, 106; 2. S. P. Sörensen und A. C. Andersen, H. **56**, 263), süß. γ -Phenoxyäthylmalonsäure

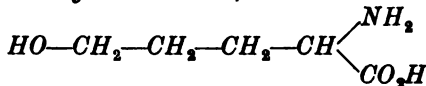
athylmalonsäure. Diese geht beim Erhitzen auf 150—155° in α -Brom- γ -phenoxybuttersäure über. Letztere wird mit der 5 fachen Menge 25 Proz. Ammoniak 3 Stunden auf 100° erhitzt oder 4—5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man dampft zur Trockne und laugt das Bromammonium mit etwas Wasser aus. Die α -Amino- γ -phenoxybuttersäure wird mit der 4 fachen Menge 48 Proz. Bromwasserstoffsäure gekocht. Dann dampft man im Vakuum zur Trockne, wäscht die Krystalle von α -Aminobutyrolacton-bromhydrat mit Alkohol und macht die Säure mit Silbercarbonat frei. 2. Aus Äthylenbromid und Natriumphthalimidmalonäther entsteht das Lacton des β -Oxyäthylphthalimidmalonäthers. Aus diesem spaltet man die Phthalsäure ab. Dann stellt man die Dibenzoylverbindung her und zerlegt letztere.

α -Amino- γ -oxyvaleriansäure,



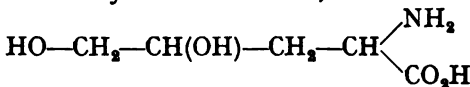
(E. Fischer und H. Leuchs, B. 35, 3797; E. Fischer, B. 35, 2663), sehr süß. 20 g Aldol werden in 20 g Äther gelöst und bei 0° mit Ammoniakgas behandelt. Das ausgefallene Öl läßt man 24 Stunden mit 9 ccm wasserfreier Blausäure stehen. Das Reaktionsprodukt wird langsam unter Eiskühlung in 100 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) eingetragen. Dann gibt man 100 g Wasser hinzu, kocht 1 Stunde, dampft im Vakuum ab, verdünnt mit 1 l Wasser und kocht mit Bleioxyd. Man entbleit mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein.

Von α -Amino- δ -oxyvaleriansäure,



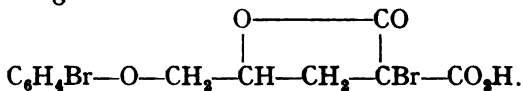
(S. P. L. Sørensen, C. 1905, II, 399), findet sich keine Geschmacksangabe.

α -Amino- γ , δ -Dioxyvaleriansäure,



(E. Fischer und A. Krämer, B. 41, 2728), stark süß. Das durch Erhitzen von Phenol mit Epichlorhydrin auf 160° erhaltene α -Phenoxy- β -oxy- γ -chlorpropan $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{Cl}$ gibt mit Natriummalonäther und nachfolgender Verseifung δ -Phenoxy- γ -oxy-

propylmalonsäurelacton $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{O—CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—CH—CO}_2\text{H} \end{array}$, dieses durch Einwirkung von Brom das Dibromid

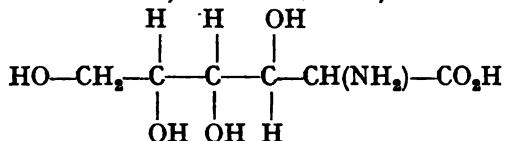


Letzteres verliert bei 140° Kohlensäure, und das neue Lacton liefert

beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° δ -Bromphenoxy- γ -oxy- α -amino-

valerolacton $C_6H_4Br-O-CH_2-\overset{\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}}{\text{---}}-\overset{\begin{array}{c} CO \\ | \end{array}}{\text{---}}-CH-CH_2-CH-NH_2$. Aus diesem entsteht neben (a) γ -Oxyprolin (conf. H. Leuchs, B. 38, 1937) α -Amino- γ -dioxyvaleriansäure.

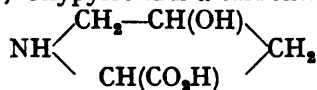
d-Glykosaminsäure, d-Chitaminsäure,



(E. Fischer und F. Tiemann, B. 27, 142; C. Neuberg, B. 35, 4012), *angenehm* süß. „Süß, angenehm kuchenartig . . . , wie es für eine α -Aminosäure und gleichzeitig mehrwertigen Alkohol zu erwarten ist“. Man behandelt d-Glykosamin-bromhydrat oder besser -chlorhydrat 4 Wochen lang mit Brom und Wasser, kocht dann das überschüssige Brom weg, beseitigt die Mineralsäure zunächst mit Bleicarbonat, dann mit Silberoxyd, läßt unverändertes Glykosaminsalz auskrystallisieren, fällt das gelöste Silber in der Wärme mit Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat ein.

Von l-Glykosaminsäure (E. Fischer und H. Leuchs, B. 35, 3802) wird kein Geschmack angegeben.

dl- γ -Oxyprolin, Oxyprolidin- α -carbonsäure,

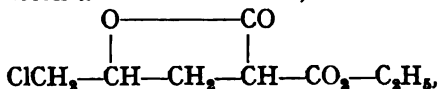


(H. Leuchs und H. Felser, B. 41, 1731), stark süß. Natürliches l-Oxyprolin wird mit Barytwasser im Autoklaven auf 170° erhitzt.

Anm.: Die Racemisierung war nicht vollständig.

(a) γ -Oxyprolin, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH(OH)} \\ \diagdown \text{CH(CO}_2\text{H)} \end{array} \text{CH}_2$ (H. Leuchs, B. 38,

1937, 1941; ders. und J. F. Brewster, B. 46, 986), stark süß. Aus δ -Chlor- γ -valerolacton- α -carbonsäureäther,



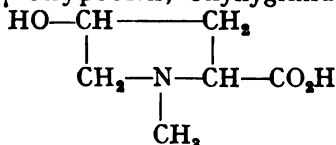
entsteht durch Bromierung Chlorbromvalerolactoncarbonsäureester. Dieser wird mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure behandelt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und fraktioniert: δ -Chlor- α -brom- γ -valerolacton. 50 g rohes Lacton läßt man mit 250 ccm wäßrigem Ammoniak 24 Stunden stehen, konzentriert, dampft nach Zusatz von 115 g krystallisiertem Barythydrat das freie Ammoniak weg, entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, die Halogenwasserstoffsäure durch Silbercarbonat und stellt schließlich die Kupfer-

(b) γ -Oxyprolin leicht löslich.

(b) γ -Oxyprolin, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{CH}_2$ (H. Leuchs, B. 38, 1937, 1941), *fade*. Darstellung siehe oben.

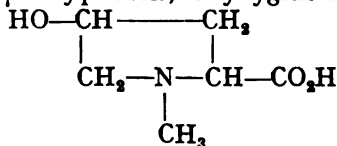
1- γ -Oxyprolin, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{CH}_2$ (E. Fischer, B. 35, 2662; Darst. H. Leuchs und H. Felser, B. 41, 1730; H. Leuchs und J. F. Brewster, B. 46, 986), stark süß. 1. Entsteht bei der Hydrolyse von Gelatine, Casein, Oxyhämoglobin, Edestin. Die Abscheidung beruht darauf, daß alle anderen Aminosäuren durch Krystallisation, durch die Estermethode und durch Fällung mit Phosphorwolframsäure entfernt werden. Aus den letzten Mutterlaugen wird das Oxyprolin durch Krystallisation abgeschieden. 2. Durch Spaltung des synth. (a) γ -Oxyprolins mittels des Chininsalzes.

(a) N-Methyl- γ -oxyprolin, Oxyhygrinsäure,



(H. Leuchs und H. Felser, B. 41, 1732), stark süß. Man läßt 70 g δ -Chlor- α -bromvalerolacton mit 150 g 33 proz. Methylaminlösung bei 50–60° stehen. Am nächsten Tage dampft man die Flüssigkeit im Vakuum ein, kocht sie mit Wasser und 110 g Baryt, entfernt dann den Baryt mit Kohlensäure und Schwefelsäure, die Halogene mit Bleioxyd und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff. Dann stellt man die Kupfersalze dar. Schwer löslich ist das Salz der b-Verbindung (siehe unten), leicht das der a-Verbindung. Letzteres wird mit Methylalkohol, indem es gleichfalls zum Unterschied von b-Salz leicht löslich ist, aufgenommen und einem komplizierten Reinigungsprozeß unterworfen.

(b) N-Methyl- γ -oxyprolin, Oxyhygrinsäure,



(H. Leuchs und H. Felser, B. 41, 1732), süßlich-*fade*. Darstellung siehe oben. Entsteht auch aus (b) γ -Oxyprolin durch Methylierung.

Oxyaminobernsteinsäure, $\text{HCO}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2\text{H}$ (C. Neuberg und M. Silbermann, H. 44, 147), geschmacklos.

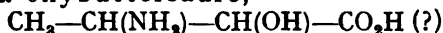
b) β -, γ - usw. Aminosäuren.

Isoserin, β -Amino- α -oxypropionsäure, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und H. Leuchs, B. 35, 3794; V. v. Richter, J. pr. N.F. 20,

193). „Im Gegensatz zu dem süßen Serin ist es fast geschmacklos.“ Aus β -Chlormilchsäure mit Ammoniak.

d- und *l*-Isoserin, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und W. A. Jacobs, B. 40, 1057, 1064). „*d*-Isoserin ist ebensowenig süß wie der Antipode. Beide haben vielmehr einen faden, wenig angenehmen Geschmack.“ Benzoyl-*dl*-serin gibt mit Brucin das schwerlösliche *l*-Salz. Die Lauge wird mit Chinin auf *d*-Salz verarbeitet. Spaltung mit Bromwasserstoffsäure.

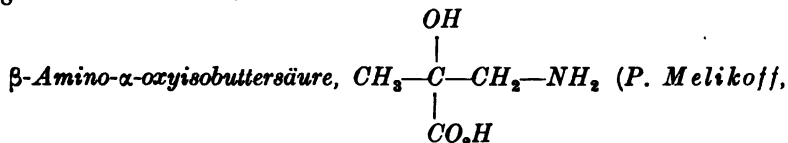
β -Amino- α -oxybuttersäure,



(P. Melikoff, A. 234, 208), süß. Man erhitzt β -Methylglycidsäure $\text{CH}_3\text{—CH—CH—CO}_2\text{H}$ mit Ammoniak 2—3 Stunden auf 100° . Reini-

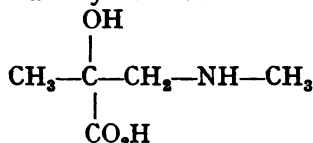


gung über das Bleisalz.

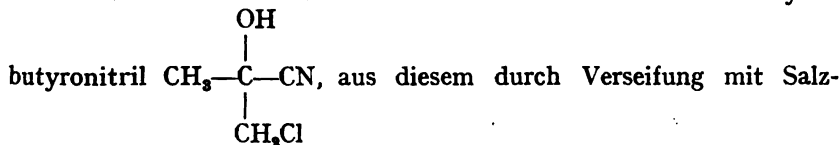


A. 234, 217; E. Fourneau, Bl. [4] 5, 229; Les Etablissements Poulenc frères, Paris, D.R.P. 198 306, Kl. 12 q, 7. Juli 1906), geschmacklos.

β -Methylamino- α -oxyisobuttersäure,

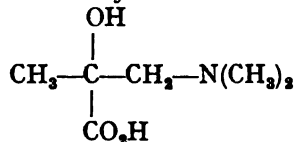


(I. N. Zelinsky, B. 18, Ref. 105, 106; J. r. 1884, I, 687; 2. E. Fourneau, Bl. [4] 5, 234; Les Etablissements Poulenc frères, Paris, D.R.P. 198 306, Kl. 12 q, 7. Juli 1906), süß. 1. Aus β -Methylglycidsäure mit Methylamin. 2. Aus Chloraceton und Blausäure erhält man Chloroxyiso-



säure Chloroxyisobuttersäure. Letztere wird mit Methylamin in Reaktion gebracht.

β -Dimethylamino- α -oxyisobuttersäure,

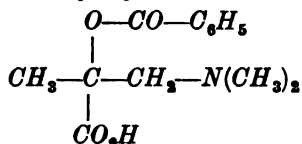


(E. Fourneau, Bl. [4] 5, 236; Les Etablissements Poulenc frères, Paris, D.R.P. 198 306, Kl. 12 q, 7. Juli 1906), stark süß. „Possédant

Aus Chloroxyisobuttersäure (siehe oben) und (3 Mol) Dimethylamin in Benzinlösung.

Auch das Ekgonin (S. 619) ist eine Aminoxyssäure mit tertiärem Stickstoffatom und hat noch süßlichen Geschmack. Der Einfluß der Methylierung verdient genauer erforscht zu werden. Auch α -Dimethylharnstoff (S. 688) schmeckt zum Unterschied vom Harnstoff süß.

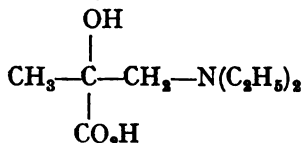
β -Dimethylamino- α -benzoyloxyisobuttersäure,



(E. Fourneau, Bl. [4] 5, 229; Les Etablissements Poulenc frères, Paris, D.R.P. 198 306, Kl. 12 q, 7. Juli 1906), nicht süß.

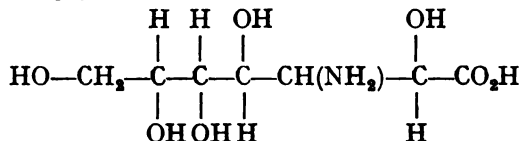
Die Esterifizierung hat den Geschmack vernichtet.

β -Diäthylamino- α -oxyisobuttersäure,



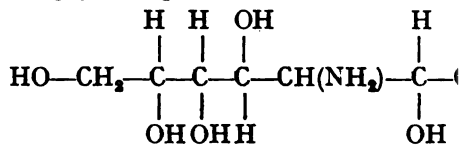
(Les Etablissements Poulenc frères, Paris, D.R.P. 198 306, Kl. 12 q, 7. Juli 1906), ausgeprägt süß. Aus Chloroxyisobuttersäure (siehe oben) mit Diäthylamin.

α -2-Aminoglykoheptonsäure,



(C. Neuberg, B. 35, 4018; C. Neuberg und H. Wolff, B. 36, 618, 620), süß (in 5 proz. Lösung). „Sie schmeckt deutlich süß, und zwar bei gleicher Konzentration erheblich stärker als die β -Verbindung, und hinterläßt einen faden Nachgeschmack.“ Man läßt 100 g Glykosaminchlorhydrat mit 40 ccm konz. Ammoniak und 130–140 ccm 12 proz. Blausäure 4 Tage stehen, verdünnt dann und kocht die Blausäure weg. Man dampft im Vakuum ein, löst in Wasser und dampft wieder ein, bis Ammoniak und Blausäure fort sind. Dann ist auch gleichzeitig Verseifung erfolgt. Hierauf stellt man mit Kupfercarbonat die Kupfersalze her, die man mit Alkohol ausfällt. Mit Wasser von 60–80° geht das Salz der α -Säure in Lösung, das der β -Säure bleibt ungelöst. Dann zersetzt man die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff.

β-2-Aminoglykoheptonsäure,



(C. Neuberg, B. **35**, 4018; C. Neuberg und H. V. deutlich süß, schwächer als die α-Verbindung (siehe

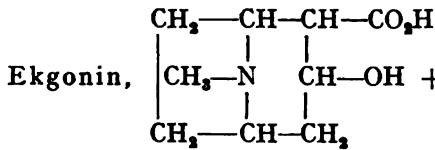
γ-Amino-α-oxylbuttersäure, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und A. Göddertz, B. **43**, 3272, 3275), o Geschmack.

γ-Amino-α-oxylvaleriansäure,

$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und G. Zemplén, B. **42**, 4881), o Geschmack.

ε-Amino-α-oxylcapronsäure,

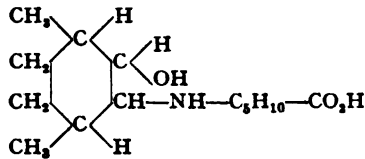
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und G. Zemplén, B. **42**, 4888), ga Geschmack.



365; Darst. C.Liebermann, B. **21**, 2351; ders. u. 3197), schwach süßlich-bitter. Cocain oder sein Alkaloide werden 1 Stunde mit Salzsäure erhitzt eingedampft und der Rückstand mit wenig Alkohol Base wird mit Soda freigemacht.

Ekgonin ist als Derivat einer β-Diaminobuttersäure aufzufassen und schmeckt o Ähnlichkeit mit der β-Dimethylamino- ist unverkennbar. Leider ist der Geschm lierten Aminosäure mit offener Kette, Parallele zum Ekgonin darstellen würde

Carpamsäure,




(G. Barger, Soc. **97**, 469), schwach süß. Man er mit 10proz. Salzsäure auf 130–140°.

Carpain, das Lacton der Säure, schm

5. Aromatische Aminosäuren.

(Derivate der α -Aminosäuren siehe S.

a) Isocyclische Aminosäuren.

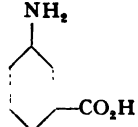
Anthranilsäure, o-Aminobenzoësäure, 

ner und A. Petermann, A. **149**, 136; 1. Darst. B. **2063**, 2. Badische Anilin- und Sodafabrik, Luc. D.R.P. 55 988, Kl. 22, 17. Mai 1890), süß. 1. M. benzoësäure mit konz. Schwefelammon auf 100°. teiltes Phthalimid wird in einer Lösung von 2 Te. in 7 Teilen Wasser unter Kühlung gelöst. Dazu gibt man Natriumhypochloritlösung und erhitzt einige Minuten, kühlt ab, neutralisiert mit Schwefel- oder Salzsäure Anthranilsäure mit Essigsäure aus. Die gelöste Säure wird abfiltriert.

α -Cyanobenzylanthranilsäure, 

und M. Goldmann, B. **35**, 3336), schwach bitter. „Einen ähnlichen Geschmack besitzen noch einige Aminosäuren, natürlich nur, soweit sie wasserlöslich sind; es ist zu bemerken, daß das Benzylcyamid, als dessen Derivat die α -Cyanobenzylanthranilsäure ja erscheinen, sich tatsächlich im Kreislauf der Bildung durch Einwirkung von Benzaldehydcyanhydrat bildet.“

Auch die α -Cyanobenzylsulfanilsäure ist bitter und kressenartig, das α -Cyanoäthylamin dagegen rein bitter.

m-Aminobenzoësäure,  (H. J. I.)

dermann, A. **147**, 261; B. W. Gerland, A. **91**, 100. m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak in der Wärme mit Schwefelwasserstoff und verdünntem Wasserbade.

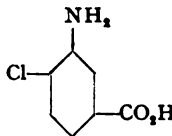
Sulfat, $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ (B. W. Gerland), intensiv süß.

m-Äthylaminobenzoësäure,  (H. J. I.)

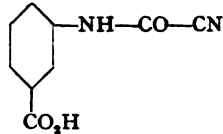
fast geschmacklos.

2-Chlor-3-aminobenzoësäure,  (P. Grieß, B. 19, 315),

sauer.

4-Chlor-3-aminobenzoësäure,  (P. Grieß, B. 19,

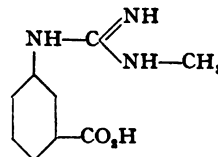
315), säuerlich-bitter. m-Azimidobenzoësäure wird mit Salzsäure gekocht.

m-Cyancarboxaminobenzoësäure, 

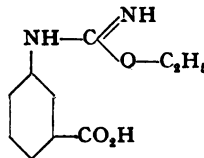
(P. Grieß, B. 18, 2415; conf. B. 11, 1985), süßlich. Man behandelt eine wässrige Lösung von m-Aminobenzoësäure mit Cyangas. Das Reaktionsprodukt gibt an kalte verdünnte Salzsäure m-Guanidobenzoësäure $\text{HCO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C(=NH)NH}_2$ ab. Auf diese Lösung

läßt man salpetrige Säure einwirken.

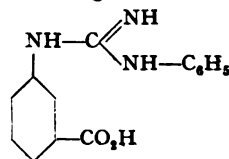
Es ist sehr interessant, daß man mit der Aminogruppe ganz eingreifende Veränderungen vornehmen kann (siehe auch folgende Substanzen), ohne den Süßgeschmack völlig zu vernichten.

β -Benzkreatin,  (P. Grieß, B. 8, 325),

unangenehm bitter. Äthoxycarbimidaminobenzoësäure



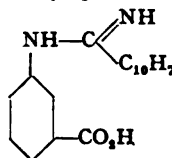
wird mit konz. wässriger Methylaminlösung behandelt.

Phenylbenzglykocyamin,  (P. Grieß,

B. 16, 336), anfangs äußerst schwach bitter, darauf aber süßlich. Guanidobenzoësäure wird mit der 3—4fachen Menge Anilin erhitzt, bis keine Blausäure mehr entweicht. Dann fällt man mit Alkohol.

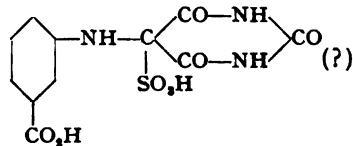
Der süße Beigeschmack dieser und der folgenden Verbindung ist auffallend, weil er dem β -Benzkreatin (siehe oben) fehlt. Der Ersatz einer Methyl- durch eine Phenylgruppe pflegt meist eine Verbitterung herbeizuführen. Das Cyananilin, dessen Chlorhydrat süß schmeckt, enthält

gleichfalls den Komplex $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{—NH—C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (S. 491).

β -Naphthylbenzglykocyamin,  (P. Grieb,

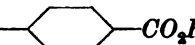
B. 16, 338), anfangs äußerst schwach bitter, darauf schwach süßlich. m-Guanidobenzoësäure wird mit viel überschüssigem β -Naphthylamin erhitzt.

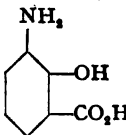
Alloxan-m-aminobenzoësäuresulfit,



(G. Pellizzari, A. 248, 149), süßlich. Aus Alloxan, m-Aminobenzoësäure und schwefliger Säure; krystallisiert aus konz. Lösung aus.

Die Substanz erinnert an einige andere Süßstoffe, deren Sulfogruppe gleichfalls in der Seitenkette steht: Dehydroindigobisulfit (S. 386) und p-Phenetidinmethylsulfonsaures Natron (S. 641).

p-Aminobenzoësäure, $\text{NH}_2\text{—}$  $\text{—CO}_2\text{H}$ (S. Fränkel, *Arzneimittelsynthese*, 3. Auflage, 1912, S. 155), geschmacklos.

o-Aminosalicylsäure,  (E. Merck, Jahresbericht

1892, 36; Darst. O. Zahn, J. pr. N.F. 61, 532), schwach süßlich, siehe S. 374.

Die Substanz ist eine Kombination von m-Aminobenzoësäure und Salicylsäure, dennoch aber nur schwach süß. Man beobachtet öfters, daß vicinale Stellung der Substituenten dem Süßgeschmack nicht förderlich ist.

p-Aminobenzoësäure, Nc1ccc(cc1)C(=O)O (S. 174), *geschmacklos*, *synthese*, 3. Auflage, 1912, S. 155), *geschmacklos*.

p-Aminophenoxylessigsäure, Nc1ccc(OCC(=O)O)cc1 (C. Howard, B. 30, 547), *geschmacklos*.

p-Aminophenylmilchsäure, Nc1ccc(CCO)cc1C(=O)O (E. Erlenmeyer und A. Lipp, A. 219, 231), *sauer*.

3,5-Diaminobenzoësäure, Nc1cc(N)ccc1C(=O)O (P. Grieb, A. 154,

328), *schwach säuerlich*.

2,3,5-Triaminobenzoësäure, Nc1c(N)cc(N)cc1C(=O)O (P. Grieb, B. 15,

2200), *sauer und zugleich zusammenziehend*.

Über *p*-Amino- β -phenylglutarsäure und *o,p*-Diamino- β -phenylglutarsäure siehe S. 630.

Von *p*-Aminophenyltartronsäure, Nc1ccc(cc1)C(O)(C(=O)O)C(=O)O (C. F.

Boehringer & Söhne, Waldhof, D.P.R. 112 174, Kl. 12q, 26. März 1900) und zahlreichen analog gebauten Verbindungen ist der Geschmack nicht bekannt.

b) Heterocyclische Aminosäuren.

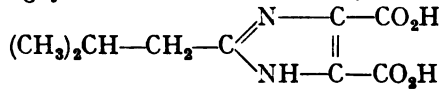
Bei Verbindungen der stickstoffhaltigen Ringsysteme ist leider vielfach nur der Geschmack der freien Säuren festgestellt worden, der, wenn sauer, nur auf Rechnung des Carboxyls zu setzen ist. Eine Prüfung des Geschmacks der Natriumsalze würde ein anderes und das allein richtige Urteil über den wahren Geschmack dieser Aminosäuren ergeben. Sie dürften bitter schmecken.

2-Methylthiazolcarbonsäure-5, Cc1ncc(s1)C(=O)O + H₂O (T. Roubleff, A. 259, 265), *sauer*.

2,4-Dimethylthiazolcarbonsäure-5, Cc1ncc(C)s1C(=O)O (T. Roubleff, A. 259, 265), *deutlich sauer*.

Sauren festgestellt worden ist.

2-Isobutyl-glyoxalindicarbonsäure,

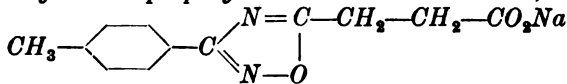


(Maquenne, A. ch. [6] **24**, 539), süß. „I possède une saveur sucrée, forte et persistante, très analogue à celle de la réglisse; il est remarquable, que cette propriété manque à tous les corps de la mèmesérie.“

Ammonsalz, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{NH}_4$, süß. Man läßt auf Dinitroweinsäure Valeraldehyd bei Gegenwart von Ammoniak einwirken.

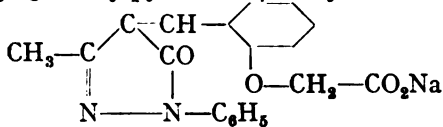
Von Maquenne werden noch an angegebener Stelle die Glyoxalindicarbonsäure selbst und ihre am Orte 2 durch Methyl, Äthyl, Isopropyl, Hexyl und Phenyl substituierten Derivate beschrieben. Allen fehlt auffallenderweise der süße Geschmack. Die Butylgruppe hat, wie schon S. 30r ausgeführt wurde, eine spezifische Neigung, süßen Geschmack zu erzeugen.

* *p*-Tolenylazoxim-propenyl- ω -carbonsaures Natrium,



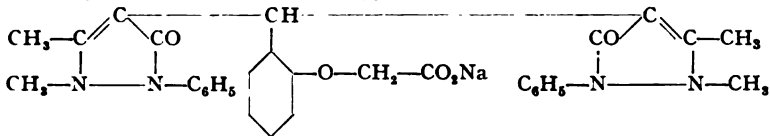
(Darst. L. H. Schubart, B. **22**, 2434), nicht charakteristisch, vielleicht eine Spur süß.

* 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-salicylidenacetsaures Natrium,

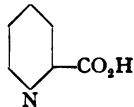


(G. Cohn, noch nicht publiziert), sehr bitter. Aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Salicylaldehydacetsäure.

Salicylidenacetsäure-bis-antipyrin, Natriumsalz,

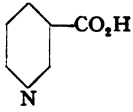


(G. Cohn, noch nicht publiziert), sehr bitter. Aus Antipyrin und Salicylaldehydacetsäure.

Picolinsäure, 2-Pyridincarbonsäure,  (H. Weidel,

Wiener Akad.-Ber. (2. Abt.) **79**, 837; J. **1879**, 654), *fad* sauer, hinterher etwas bitter.

Zuckerartig.

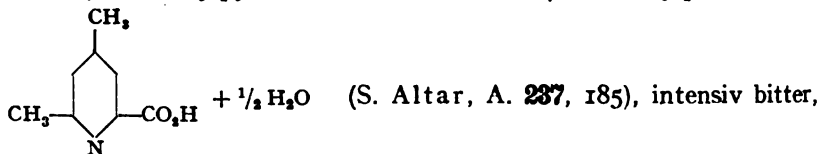
Nicotinsäure, 3-Pyridincarbonsäure,  (H. Weidel,

A. 165, 331), stark und rein sauer.

Isonicotinsäure, 4-Pyridincarbonsäure, 

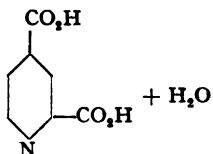
(H. Weidel und J. Herzig, M. 1, 29), *angenehm* sauer.

2,4-Dimethylpyridin-6-carbonsäure, α, γ -Dimethylpicolinsäure,



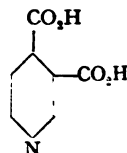
2,4,6-Trimethylpyridin wird mit Permanganatlösung oxydiert.

Pyridin-2,4-dicarbonsäure, o,p-(α -)Lutidinsäure,



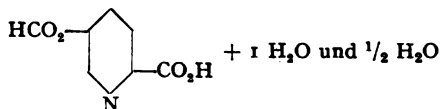
(H. Weidel und J. Herzig, M. 1, 21), *widerlich und* stark bitter. Man oxydiert α -Lutidin mit Permanganatlösung.

Pyridin-3,4-dicarbonsäure, Cinchomeronsäure,



(H. Weidel, A. 173, 96), sauer.

Isocinchomeronsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure,

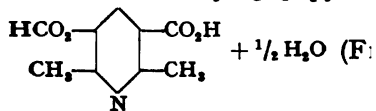


(W. Ramsay, Phil. Mag. [5] 4, 241; J. 1877, 436; H. Weidel und J. Herzig, M. 1, 1), süß (R); anfangs bitter, dann sauer, verdünnt süß (W. u. H). „Eine eigentliche Differenz besteht nur im Geschmack, der nach Ramsay süß sein soll, während die Isocinchomeronsäure einen anfänglich bitteren, später aber sauren Geschmack besitzt. Aber auch diese Differenz kommt vielleicht daher, daß Ramsay eine Lösung der Säure auf diese Eigenschaft geprüft hat. Wie wir uns nämlich überzeugen konnten, besitzen sehr verdünnte wässrige Lösungen der

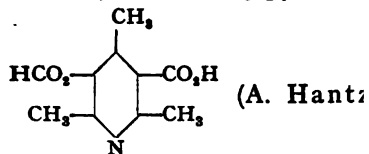
Isocinchomeronsäure einen etw
M. 1, 19). Man oxydiert α -I

*Es ist möglich, daß die Ra:
 hat (Dipicolinsäure?). Man hä
 geschmack!*

2,6-Dimethyl-3,5-pyrid:



2,4,6-Trimethylpyridind:



2,6-Dimethyl-4-äthylpyrid

HCl

Cl

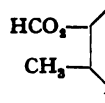
(Fr. Engelmann, A. **231**, 4

β -Phenylpyridindicarbon:

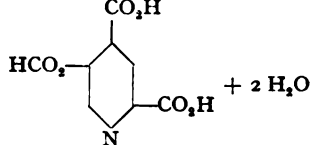
H. Skraup und A. Cobenz
 sauer.

3,2'-Dipyridyl-dicarbon:

Skraup und G. Vortmann
 Benzylidenkollidindicarb

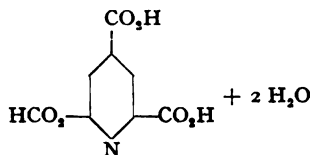


(W. Epstein, A. **231**, 8), ir
 dicarbonensäureester wird in a
 behandelt. Der Ester wird



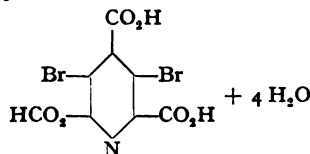
(H. Weidel, B. **12**, 410, 412), rein *und angenehm* sauer. Man oxydiert Berberin mit 8—10 Teilen Salpetersäure.

2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Trimesitinsäure,



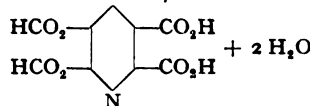
(R. Voigt, A. **228**, 31), sauer, dann intensiv bitter. Man oxydiert 2-Methylpyridin-4,6-dicarbonsäure oder 2,4,6-Trimethylpyridin mit Permanganatlösung.

3,5-Dibrom-2,4,6-pyridintricarbonsäure,



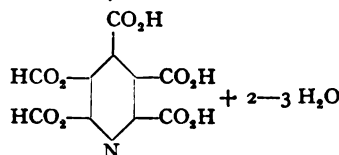
(G. Pfeiffer, B. **20**, 1347), *adstringierend* bitter. 3,5-Dibrom-2,4,6-trimethylpyridin wird mit Permanganatlösung oxydiert.

2,3,5,6-Pyridintetracarbonsäure,



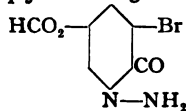
(A. Hantzsch und L. Weiß, B. **19**, 284; J. Weber, A. **241**, 4), stark sauer.

Pyridinpentacarbonsäure,



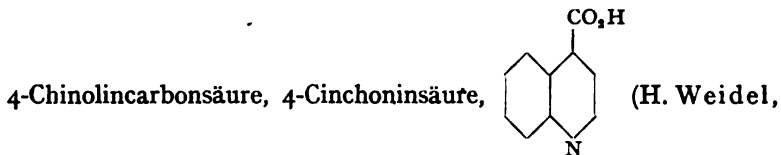
(J. Weber, A. **241**, 15), stark sauer. Man oxydiert Kollidindicarbonsäure.

1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure,



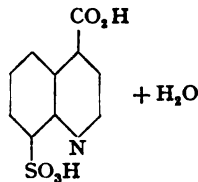
(H. v. Pechmann und W. H. Mills, B. **37**, 3836), süß. „Ihre wässrigen Lösungen wie die vieler anderen Amidosäuren haben einen süßen Geschmack.“ Eine Lösung von 2 g Bromcumalinsäuremethylester in 15 g Wasser wird mit 2 ccm 50proz. Hydrazinhydratlösung unter Eiskühlung versetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit etwas Salzsäure von unverändertem Ester befreit, das Filtrat mit Soda gefällt. Der Ester wird mit alkoholischem Natron verseift.

Andere süßschmeckende Hydrazinderivate sind Glykolsäurehydrazid (S. 658) und Semimalonamidhydrazid (S. 666).



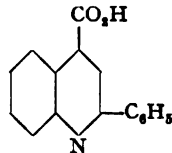
A. **173**, 85), ausgesprochen sauer.

Chinolin-8-sulfo-4-carbonsäure, Sulfocinchoninsäure,



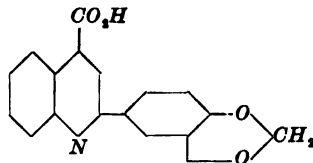
(H. Weidel und A. Cobenzl, M. **1**, 845), anhaltend intensiv bitter. Ein Gemisch von 10 Teilen Cinchoninsäure, 20 Teilen Phosphorsäureanhydrid und 20 Teilen Schwefelsäure wird 6 Stunden auf 170–180° erhitzt und dann mit 150 g Wasser verdünnt.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, Atophan,



(S. Rabow, Ch. Z. **36**, 196; O. Doebner und M. Giesecke, A. **242**, 291), bitter. Man erwärmt Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin (gl. Mol) in alkoholischer Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade.

2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure,



(Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 244 497,

Kl. 12 p, 23. März 1910), schmeckt wenig oder gar nicht bitter!).

Hydrocarbostyryl- γ -essigsäure

und H. Meerwein, B. 35, 207
wird mit alkoholisch-salzsaurer

p-Nitrohydrocarbostyryl- γ

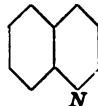
(G. Schroeter und H. Meerwein, B. 35, 207)
Hydrocarbostyrylessigsäure
Säuren mit freier Aminogruppe
wird reduziert.

Von Säuren mit freier Amino-

β -phenylglutarsäure, NH_2 -

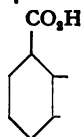
amino- β -phenylglutarsäure

Es wäre von Interesse



(A. Einhorn und P. Grieb, B. 35, 207)
dürfte stark bitter sein

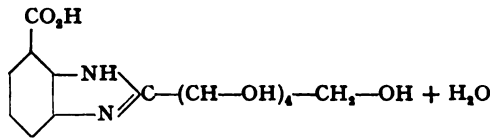
Arabino- γ -diamin



(P. Grieb und C. Grieb, B. 35, 207)
905), schwach bitter
Glyko- γ -diamin

905), fast ohne Geschmack.

Galakto- γ -diaminobenzoësäure,

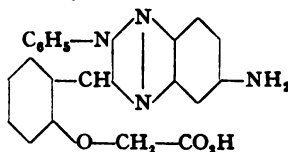


(P. Grieb und G. Harrow, B. 20, 3117), schwach säuerlich.

Von *Malto- γ -diaminobenzoësäure* (P. Grieb und G. Harrow, B. 20, 2212) wird der Geschmack nicht angegeben.

Die Säuren hätten als Natriumsalze gekostet werden müssen, wenn man ihren wahren, vom Carboxyl unabhängigen Geschmack hätte feststellen wollen. Es hätte sich dann wohl herausgestellt, daß die Kupplung des Zuckers mit dem aromatischen Komplex auch hier einen Geschmacksumschlag nach bitter bewirkt. Conf. S. 298 und S. 488.

* Az-phenyl-ald-phenoxyessigsäure-aminodihydrophen-triazin,



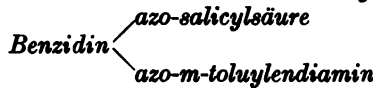
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz bitter. Aus Chrysoidin und Salicylaldehydacetsäure.

* Az-m-carboxyphenyl-ald-phenyl-aminodihydrophen-

triazin, (G. Cohn, noch nicht publi-

ziert). Natriumsalz: süß. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf m-Aminobenzoësäure-azo-m-phenylendiamin.

Von dem Benztriazin, das aus dem Farbstoff



entsteht, (Aktien-

gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, D. R. P. 78 006, Kl. 12, 21. F. bruar 1894), wird kein Geschmack angegeben.

Die Differenz in den Geschmacksange
der Aufklärung.

d-Alanylglycin,

$NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-$
(*E. Fischer, B. 38, 2921*), nahezu geschmacklos.

l-Alanylglycin, $NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-$
(*Fischer, B. 38, 2922; ders. und O. Warburg A*
geschmacklos.

Alanylalanin, $NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-$
(*Fischer und K. Kautzsch, B. 38, 2376*), fast g

l-Alanyl-d-alanin, $NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-$
(*E. Fischer und K. Raske, B. 39, 3989*), fast ge
d-Alanyl-d-valin,

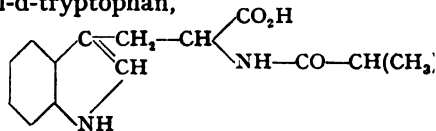
$NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH(C_2H_5)$
(*E. Fischer und H. Scheibler, A. 363, 148*), ind
Alanylleucin A und B,

$NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH(C_2H_5)$
(*E. Fischer und O. Warburg, A. 340, 154*), sch
propionylleucin A oder B wird mit der 5 fache
10 Minuten im Druckrohr auf 100° erhitzt. Abd:
auslaugen.

Inakt. Alanylserin,

$NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH(CH_2-$
(*E. Fischer und H. Roesner, A. 375, 205*), ganz
rakteristisch.

d-Alanyl-d-tryptophan,



(*E. Abderhalden und M. Kempe, B. 40, 2746*),
propionyl-d-tryptophan bleiben mit 50 ccm v
3 Tage im Brutraum. Man dampft ab und koch
Alkohol aus. Das Dipeptid wird in verdünnter
nach Zusatz von Schwefelsäure mit Quecksilber

l-Phenylalanylglycin,

$NH_2-CH(CH_2-C_6H_5)-CO-NH-$
(*E. Fischer und W. Schoeller, A. 357, 18, 20*
schwach bitter. *l-Phenylalanin*äthylester wird r
*d-α-Bromhydrozimtsäure*äthylester übergeführt,
α-brompropionylglycin, dieses mit Ammoniak in

Inakt. Phenylalanylglycin,

$NH_2-CH(CH_2-C_6H_5)-CO-NH-$
(*E. Fischer und P. Blank, A. 354, 3*), unangen

Phenylalanylalanin,

$NH_2-CH(CH_2-C_6H_5)-CO-NH-CH$
(*E. Fischer und P. Blank, A. 354, 7*), fade.

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO}_2\text{H}$
(E. Fischer und P. Blank, A. **354**, 10), stark bitter. Aus Phenylbrompropionylleucin B und Ammoniak.

Phenylalanylphenylalanin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{—CO}_2\text{H}$
(E. Fischer, B. **37**, 3068), schwach bitter. Aus Phenylbrompropionylphenylalanin mit 25 proz. Ammoniak (5 fache Menge, 3 Tage bei 25°).

α -Aminobutyrylglycin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
(E. Fischer und K. Raske, A. **340**, 183), fast geschmacklos.

α -Aminobutyryl- α -aminobuttersäure A,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CO}_2\text{H}$
E. Fischer und K. Raske, A. **340**, 187), fast geschmacklos.

dl-Valylglycin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und J. Schenkel, A. **354**, 14), fast geschmacklos.

d-Valylglycin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und H. Scheibler, A. **363**, 163), geschmacklos.

Valylalanin A, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und J. Schenkel, A. **354**, 19), fast geschmacklos.

d-Valyl-d-valin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und H. Scheibler, A. **363**, 158, 161), schwach bitter. Aus l- α -Bromisovaleryl-d-valin mit flüssigem Ammoniak.

Leucylglycin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und A. Brunner, A. **340**, 142, 144), schwach bitter. Aus α -Bromcaproylglycin mit 25 proz. Ammoniak.

l-Leucylglycin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer, B. **39**, 2911), schwach bitter. Man läßt d- α -Bromisocaproylglycin mit 50 ccm 25 proz. Ammoniak 6 Tage bei 25° stehen.

Leucylalanin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer und O. Warburg, A. **340**, 160), geschmacklos.

l-Leucyl-d-alanin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer, B. **39**, 2916), bitter. Aus d- α -Bromisocaproyl-d-alanin mit 25 proz. Ammoniak.

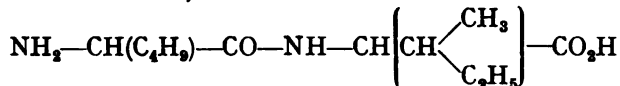
l-Leucyl-d-valin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—CO}_2\text{H}$
(E. Fischer und H. Scheibler, A. **363**, 153), bitter und etwas süß. Man läßt d- α -Bromisocaproylchlorid auf d-Valin bei Gegenwart von 2n-Natronlauge unter Schütteln und Kühlung einwirken und erhält so das d- α -Bromisocaproyl-d-valin. Dieses wird mit der 5 fachen Menge 25 proz. Ammoniak 7 Tage bei 25° gehalten. Die Flüssigkeit wird im Vakuum eingedampft und von Bromammonium durch Behandlung mit Barytwasser und Silbersulfat befreit. Der Verdampfungsrückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Leucylleucin, $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO}_2\text{H}$ (E. Fischer, B. **35**, 1104, 1096; **37**, 2492), schwach bitter. Leucinimid wird mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 1 Stunde auf 100°

erhitzt. α -Bromisocaproyleucin wird mit konz. Ammoniak $\frac{3}{4}$ Stunden auf 100° erhitzt.

l-Leucin-d-isoleucin,



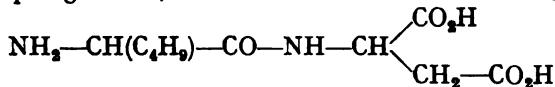
(E. Abderhalden und P. Hirsch, B. **43**, 2435), bitter. Aus d- α -Bromisocaproylchlorid und d-Isoleucin gewinnt man d- α -Bromisocaproyleucin. Dieses bleibt mit 25 proz. Ammoniak 6 Tage bei 37° stehen.

A- und B-Leucylisoserin,

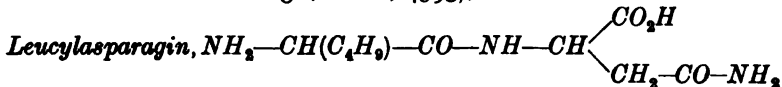


(E. Fischer und W. F. Koelker, A. **340**, 174), fast geschmacklos.

Leucylasparaginsäure,

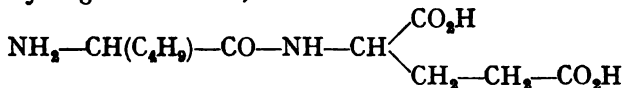


(E. Fischer und E. Koenigs, B. **37**, 4593), ziemlich stark sauer.



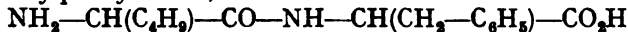
(E. Fischer und E. Koenigs, B. **37**, 4590), ziemlich indifferent.

l-Leucyl-d-glutaminsäure,



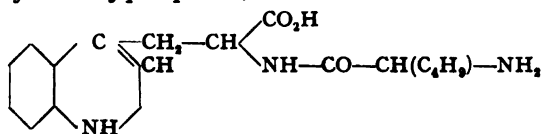
(E. Fischer, B. **40**, 3711), schwach sauer und gleichzeitig schwach abstumpfend.

α -Leucylphenylalanin,



(H. Leuchs und U. Suzuki, B. **37**, 3308), schwach bitter. Aus α -Bromisocaproylphenylalanin mit Ammoniak.

l-Leucyl-d-tryptophan,



(E. Abderhalden und M. Kempe, B. **40**, 2748), erst bitter, dann süßlicher Nachgeschmack. Man verwandelt synthetisches dl-Leucin (nach E. Fischer und O. Warburg, B. **38**, 3997) in Formyl-d-leucin und zerlegt dieses mit Brucin in die aktiven Komponenten. Formyl-d-leucin wird in d-Bromisocapronsäure und diese mit PCl_5 in ihr Chlorid übergeführt. Letzteres wird mit Tryptophan bei Gegenwart von n-Natronlauge gekuppelt. Das erhaltene d- α -Bromisocaproyl-d-tryptophan, aus Methylalkohol umkrystallisiert, wird mit überschüssigem Ammoniak 3 Tage bei 36° aufbewahrt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit im Vakuum scheidet sich das Dipeptid ab.

(E. Fischer und O. Warburg, A. **340**, 16)
 Chloracetylleucylalanin mit 25 proz. Ammoniak

Dialanylalanin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—}$
 (E. Fischer und K. Kautsch, B. **38**, 2375,
 vorübergehend schwach süßlich. Man läßt
 anhydrid längere Zeit mit sehr verdünnter
 temperatur stehen und behandelt die Lösung
 nach Zusatz einer weiteren Menge Natronlauge
 bromid. Dann säuert man mit Salzsäure an,
 keit durch Eindampfen im Vakuum und gewin-
 schmelzende α -Brompropionylalanylalanin A
 5 fachen Menge 25 proz. Ammoniak 1 Stunde
 erhitzt. Die Flüssigkeit wird abgedampft
 von Alkohol das Tripeptid ab.

d-Alanyl-glycyl-leucin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO—}$
 (E. Abderhalden und A. Fodor, H. **81**,

Glycyl-d-alanyl-l-leucin,

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—}$
 (E. Abderhalden und A. Fodor, H. **81**, 1

d-Alanyl-l-leucylglycin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—}$
 (E. Abderhalden und A. Fodor, H. **81**,

Alanylleucylglycin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—}$
 (E. Fischer und A. Brunner, A. **340**,
 α -Brompropionylleucylglycin bleibt mit
 Tage stehen.

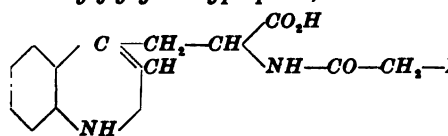
d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—}$
 (E. Abderhalden und P. Hirsch, B. **4**
 bitterem Nachgeschmack. d - α -Brompropion
 mit 25 proz. Ammoniak 7 Tage bei 37.5°

l-Leucylglycyl-d-alanin,

$\text{NH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO—}$
 (E. Fischer und J. Stengroever, A. **365**
 Bromcaproylglycyl-d-alanin bleibt mit 25
 Zimmertemperatur stehen.

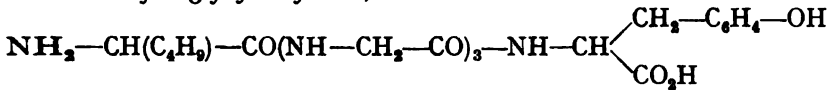
l-Leucylglycyl-d-tryptophan,



(E. Abderhalden und M. Kempe, B. **40**,

(E. Fischer und J. Stengroever, A. **365**, 180), bitter. Aus d- α -Bromisocaproyltriglycyl-l-leucin mit Ammoniak.

l-Leucyltriglycyl-l-tyrosin,



(E. Fischer, B. **40**, 3709), ziemlich stark bitter. Aus d- α -Bromisocaproyltriglycyl-l-tyrosin mit 25 proz. Ammoniak (3½ Tage 25°).

XIII. Aminosulfonsäuren.

Gleich dem Carboxyl ist auch die Sulfogruppe geeignet, unlösliche Körper löslich zu machen und dadurch einen etwa latenten Geschmackscharakter zu enthüllen. Das Kapitel ist wenig umfangreich, umfaßt aber das wichtige und ungewöhnlich interessante Gebiet der Phentriazin-süßstoffe. Während schmeckende Aminocarbonsäuren der aliphatischen Reihe in großer Zahl bekannt sind, fehlen analoge Aminosulfonsäuren mit Ausnahme vom Taurin und Äthyltaurin zurzeit gänzlich.

Die Darstellung der aromatischen Sulfonsäuren mittels konz. oder rauchender Schwefelsäure und ihre Isolierung ist als alltägliche Operation jedem Fachmanne bekannt. Chinolin- und Phentriazinsulfonsäuren stellt man zweckmäßig, wenn man Zweifel über die Ortsstellung der Sulfongruppe vermeiden will, aus bekannten Sulfonsäuren her, indem man den stickstoffhaltigen Kern nachträglich bildet, Chinolinsulfonsäuren also aus Aminosulfonsäuren, die man der Skraupierung unterwirft, Phentriazinsulfonsäuren aus o-Aminoazoverbindungen, die man mit Aldehyden kondensiert (siehe S. 646). Diese Reaktion gelingt selbst bei den hochmolekularen Farbstoffen der Kongogruppe recht glatt. Doch sind die Triazinkörper häufig leicht zersetzlich.

Was zunächst den Geschmack der Sulfonsäuren anbetrifft, die nicht der Phentriazingruppe angehören, so ergibt sich aus dem dürftigen Material als einzige Regel, **daß Chinolinsulfonsäuren** wie fast alle Chinolinbasen (S. 505) und Chinolincarbonsäuren (S. 585) **bitter schmecken**. Dann seien noch folgende Substanzen genannt, die — z. T. neben bitterem — süßen Geschmack aufweisen:

p-äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Natrium, S. 641;

methyl-diphenylaminsulfonsaures Natrium, siehe S. 642;

Benzidinsulfonmonosulfonsäure, siehe S. 642;

4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure, siehe S. 643;

naphthionsaures Natrium, siehe S. 644;

Alloxan-m-aminobenzoësäuresulfit, siehe S. 623, das ein Derivat der süßschmeckenden m-Aminobenzoësäure darstellt, und schließlich die isomere Tyrosinsulfonsäure, die ihren Geschmack

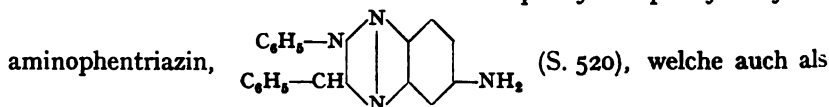
dem Komplex $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ verdankt (S. 605, 643). Die erstgenannte

Typus viele Analoga, ausgehend von aromatischen Aminen, Aminophenolen und Aminophenoläthern, gewinnen kann, unter denen man Süßstoffe zu finden hoffen darf.

Der älteste Süßstoff im Triazingebiet ist das Az-*p*-sulfophenyl-ald-phenyl-dihydro- β -naphthotriazin, von R. Meldola und M. O. Forster 1891 dargestellt. Wissenschaftliches und technisches Interesse gewannen aber erst die Sulfonsäuren des Az-phenyl-ald-phenyl-aminodihydrophenotriazins, welche E. Noelting 1893 entdeckte und später mit F. Wegelin zusammen (B. 30, 2595; Diss. v. Wegelin, Basel 1903) genauer erforschte. Der Süßstoff ist der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (D.R.P. 76 491, Kl. 12, 17. Oktober 1893) patentiert worden, die ihn eine Zeitlang unter dem Namen Glucin in den Handel brachte. Da seine Süßkraft der des Saccharins weit nachsteht, und er außerdem ziemlich zersetzlich ist, so verschwand er bald aus dem Verkehr.

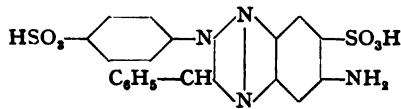
Wie weit in der Technik die nahe liegenden Versuche gemacht worden sind, das Glucin durch ein besseres Produkt zu ersetzen, entzieht sich, da nichts weiter darüber publiziert worden ist, der Beurteilung. Bedenkt man, daß als Ausgangsmaterialien eines jeden Triazins 3 Komponenten dienen, eine diazotierte Base, eine zweite Base, die mit der ersten zu einem o-Aminoazofarbstoff zusammentritt, und drittens ein Aldehyd, also Substanzen, die in größter Anzahl bekannt sind, so erkennt man, daß man die Herstellung von Triazinen in unerschöpflicher Mannigfaltigkeit variieren kann, und daß es einen großen Reiz haben muß, unter diesen Kondensationsprodukten auf Süßstoffe zu fahnden. Ich selbst habe deshalb vor einigen Jahren eine Anzahl solcher Triazine dargestellt und tatsächlich mehrere süßschmeckende unter ihnen angetroffen (S. 648 und S. 649). Daß man die Sulfongruppe auch durch ein Carboxyl ersetzen kann, ersieht man aus der Existenz des auf S. 631 beschriebenen, auch von mir entdeckten Süßstoffs.

Das technische „Glucin“ ist ein Gemisch von Natriumsalzen der Di- und Trisulfonsäuren der Base Az-phenyl-ald-phenyl-dihydro-

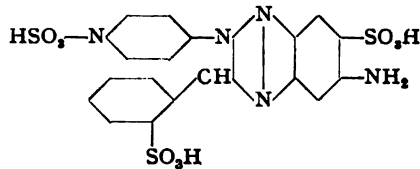


Chlorhydrat geschmacklos ist. Die Aminogruppe ist für den Süßgeschmack ohne Bedeutung, denn man kann sie durch Jod ersetzen (S. 648), ohne ihn zu schädigen. Dagegen spielt die Stellung der Sulfongruppen eine wichtige Rolle. Unter den Monosulfonsäuren sind nur diejenigen fähig, der Base Süßstoffcharakter zu verleihen, welche im Az-Phenyl haften, also die aus diazotierter o-, m- und p-Aminobenzol-sulfonsäure entstanden sind. Das aus m-Sulfobenzaldehyd mit Chrysoidin gebildete Triazin schmeckt anscheinend bitter. Jedenfalls verleiht die im Ald-Phenyl oder Phenylendiamin sitzende Sulfongruppe dem Triazin keinen Süßgeschmack. Von Di- und Trisulfonsäuren

wurden nur 2 Substanzen, die beide süß schmecken, rein dargestellt, nämlich:



und

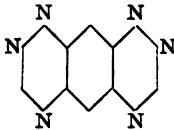


(E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2598; P. Webank, Diss. Basel 1893, S. 41, 45; siehe S. 647).

Das aus diazotiertem p-Aminophenol mit m-Phenylendiamin und Benzaldehyd entstandene und darauf sulfurierte Triazin schmeckt nicht süß, wohl aber das isomere aus p-Oxybenzaldehyd und Chrysoidin gebildete. Stark süß schmeckt auch das aus Diazobenzolsulfosäure, Diaminophenol und Benzaldehyd gewonnene Triazin. Also ist auch die Stellung des Hydroxyls von Einfluß auf den Geschmack. Das aus p-Sulfochrysoidin und m-Nitrobenzaldehyd dargestellte Triazin erhält durch die Nitrogruppe einen stark bitteren Beigeschmack.

Sehr interessant ist noch, daß das Chrysoidin, welches aus tetrazotiertem m-Phenylendiamin und 2 Mol derselben Base entsteht, mit Benzaldehyd ein Triazin bildet, dessen Sulfosäure ein stark süßes Natriumsalz bildet (S. 649). Ebenso ist der Süßstoff (S. 649), welcher den Ring-

komplex



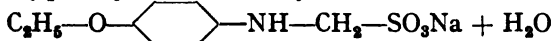
enthält, beachtenswert.

Von Naphthotriazinen sind bislang nur 2 süßschmeckende bekannt, das Az-p-sulfophenyl-ald-phenyl-dihydro-β-naphthotriazin, das also keine freie Aminogruppe enthält, und das Az-p-sulfophenyl-ald-m-aminophenyl-5-oxy-7-sulfodihydronaphthotriazin (S. 650 bzw. S. 651).

Taurin, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ (Fehling, VII, 200; Darst. Beilstein, I, 1178), geschmacklos.

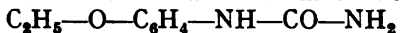
Äthyltaurin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ (J. W. James, J. pr. N.F. **31**, 414), bitter. β-Chloräthylsulfonsaures Äthylamin wird mit 33 proz. Äthylaminlösung auf 160° erhitzt.

p-Äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Natrium,



schwach süßig, darauf angedeutet intensiv süß, ungeschmeckt wie das Kalium- und Ammoniumsals. Zu einer Lösung von 100 g p-Phenetidin in 3000 ccm Alkohol gibt man 571 g Formaldehydlösung (40 Proz.) und dann sofort 1420 g Natriumbisulfidlösung (38° Bé). Man erwärmt auf 60°, verdünnt mit 1 l warmem Wasser und kocht kurze Zeit am Rückflußkühler.

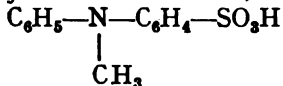
Die Geschmacksintensität ist mit der des Sucrols



(S. 69r) noch nicht verglichen worden. Außer diesen beiden Substanzen sind noch folgende Phenetidinderivate durch süßen Geschmack ausgezeichnet: Methylformylphenetidid (S. 66o) und m-Oxyphenyl-p-phenethylharnstoff (S. 69z).

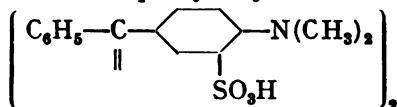
Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob auch m- und o-Phenetidin, die 3 Anisidine, Aminophenole usw. durch Verbindung mit dem Komplex — CH₂SO₂Na in Süßstoffe übergehen.

* Methylphenylaminsulfosäure,



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz *brennend* bitter, dann schwach süß. Durch Sulfurierung von Methylphenylamin usw.

Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylendisulfonsäure,

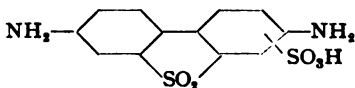


(R. Willstätter und M. Goldman, B. 39, 3774), stark bitter. p-Dimethylaminobenzophenon-m-sulfonsäure wird mit Zinn und Salzsäure reduziert.

Benzidin-3-sulfonsäure, $\text{NH}_2\text{—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \text{—NH}_2$ (P. Grieb

und C. Duisberg, B. 22, 2461), geschmacklos.

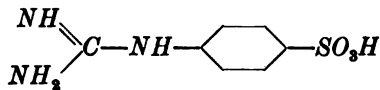
Benzidinsulfonmonosulfonsäure,



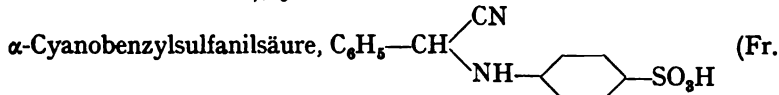
(P. Grieb und C. Duisberg, B. 22, 2469), anfangs bitter, später süßlich. Man erhitzt Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 100°, gießt auf Eis und filtriert nach einiger Zeit das Gemisch von Mono- und Disulfonsäure ab. Man löst es in Natronlauge und säuert mit Essigsäure an. Die Monosulfonsäure fällt nach einiger Zeit aus.

Benzdiumsulfon (S. 476) ist fast geschmacklos. Ähnlich wird auch Tyrosin (S. 604) durch Sulfurierung süß (siehe S. 605 und unten).

Phenylguanidin-p-sulfonsäure, Sulfanilocyamin,



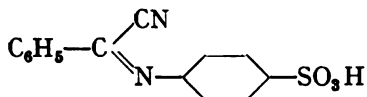
(J. Ville, C. r. 104, 1281), geschmacklos.



Sachs und M. Goldmann, B. 35, 3337). Kaliumsalz schmeckt bitter und kressenartig. Man kondensiert Mandelsäurenitril mit sulfanilsaurem Kalium.

Denselben Geschmack hat α -Cyanobenzylanthranilsäure (S. 621).

Phenyl- μ -cyan-azo-methin-phenyl-p-sulfonsäure,

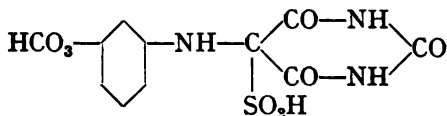


(Fr. Sachs und M. Goldmann, B. 35, 3337). Kaliumsalz: kühlend bitter, ähnlich dem Salpeter, aber sehr lang anhaltend. Man oxydiert α -cyanomethylsulfanilsaures Kalium mit Permanganatlösung.

Tyrosinsulfonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$, säuerlich mit fadem bitterlichen Nachgeschmack; Salze salzig und bitter, siehe S. 605.

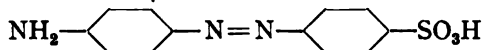
Isomere Tyrosinsulfonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_3\text{N}$. Baryumsalz süß, siehe S. 605.

Alloxan-m-aminobenzoësäuresulfid,



süßlich, siehe S. 623.

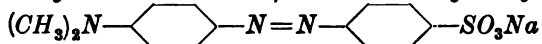
4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure,



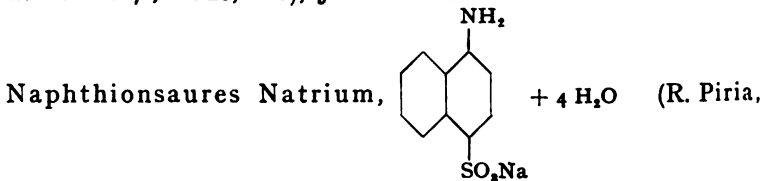
(1. P. Grieb, B. 15, 2185; 2. J. V. Janowsky, M. 4, 279, 656). Anfangs ist sie ganz geschmacklos, hinternach aber schmeckt sie schwach bitter und schließlich stark süß. 1. Eine wässrige Lösung von Diazobenzol-sulfonsäure wird mit Anilin (2 Mol) erhitzt. Nach 24 Stunden wird filtriert. Beigemengtes Diazoaminobenzol wird dem Niederschlage durch kalten Äther entzogen. Reinigung der ungelösten Säure durch ihr Ammonsalz. 2. p-Aminoazobenzol wird mit rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt.

ting und O. N. Witt, B. 17, 80). Natriumsalz: nicht süß.

* *p*-Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure, *Methylorange*, *Helianthin*

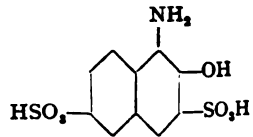


(Darst. P. Grieb, B. 10, 528), geschmacklos.



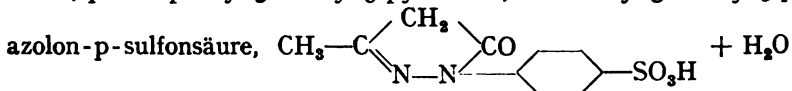
A. 78, 41; R. H. C. Nevile und A. Winther, B. 13, 1948). „Der Geschmack des Salzes ist *anfangs nicht bemerklich, aber* nach einiger Zeit ist er süß und anhaltend.“ 50 kg geschmolzenes α -Naphthylamin werden in 36,5 kg konz. Schwefelsäure gegossen. Man erhitzt auf 170 bis 180°. Dann mischt man 2½ kg Oxalsäure zu und erhitzt 8 Stunden auf dieselbe Temperatur. Reinigung über das Kalksalz, das auf bekanntem Wege in das Natriumsalz übergeführt wird.

1-Aminonaphthol-2-disulfonsäure-3,6,



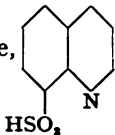
(P. Grieb, B. 14, 2042), sauer und zusammenziehend.

1, *p*-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyr-



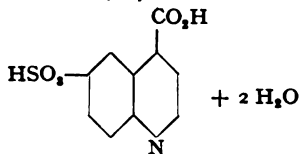
(C. Möllenhoff, B. 25, 1941), bitter. Man erhitzt Phenylmethylpyrazolon mit der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

o-Chinolinsulfonsäure, (W. La Coste und Fr. Valeur,



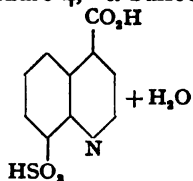
B. 20, 95; Ad. Claus, J. pr. N.F. 37, 260). Calciumsalz, (C₈H₆O₃NS)₂Ca, intensiv bitter. Man erhitzt Chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 170° und stellt die Kalksalze der entstandenen Säuren her. Das der *o*-Säure krystallisiert zuerst aus.

6-Sulfochinolincarbonsäure-4, β -Sulfochinchoninsäure,



(H. Weidel, M. 2, 567; G. Georgievics, M. 8, 64).
 Man erhitzt 1 T. Cinchoninsäure mit 6—7 T. Schwefelsäure
 3 Stunden auf 290—300°, gießt in Wasser und neutralisiert
 mit Baryt.

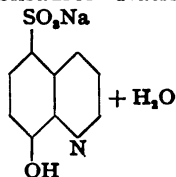
8-Sulfochinolincarbonsäure-4, α -Sulfocinchoninsäure



(H. Weidel und A. Cobenzl, M. 1, 845), anhaltend bitter.
 Man erhitzt 10 T. Cinchoninsäure, 20 T. Phosphorsäure
 und 20 T. Schwefelsäure 6 Stunden im Druckrohrchen.
 Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 150 Vol.-% Wasser.

α -Bichinolyldisulfonsäure, $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$ (H. Weidel, M. 1, 845).
 Kaliumsalz, $C_{18}H_{10}O_6N_2S_2K_2 + 5H_2O$, intensiv bitter.
 11 g konz. Schwefelsäure und 34 g α -Bichinolyldisulfonsäure
 3—4 Stunden auf 170° erhitzt.

* 8-Oxychinolin-5-sulfonsaures Natrium,



(Darst. Ad. Claus und M. Posselt, J. pr. N.F. 41, 187
 und F. Fleißner, M. 10, 798), bitter. Man trägt 10 T.
 7 T. abgekühlte rauchende Schwefelsäure ein oder 10 T.
 konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 180°.

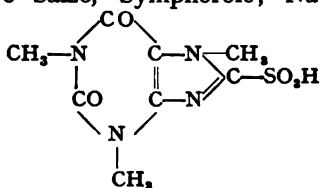
Chininsulfonsaures Baryum, $C_{20}H_{24}O_4N_4S$ (Schiff, M. 1, 108,
 353), schwach bitter. Man löst 10 g in 100 g Wasser
 auf und versetzt mit konz. Schwefelsäure.

Cinchoninsulfonsaures Baryum, $(C_{23}H_{43}O_5N_4S)_2Ba$ (Schiff,
 M. 1, 108, 353), schwach bitter. Aus Cinchoninsäure
 durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

Hydrochininsulfonsäure, $C_{20}H_{25}O_3N_3SO_3H$ (Schiff,
 M. 1, 241, 283), intensiv bitter. Hydrochinin oder
 Chinin wird mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur
 behandelt.

Coffeinsulfonsaure Salze, Symphorole; Natrium- und

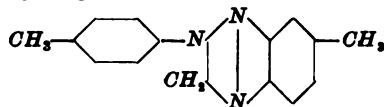
Strontiumsalze von



Lösung von Natriumsulfit unter Druck auf 150°.

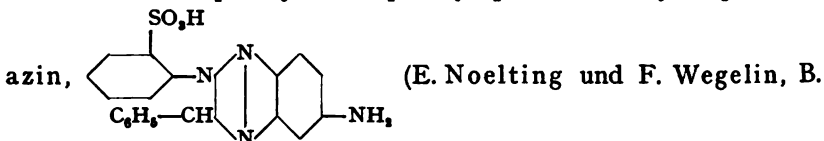
Sulfonsäuren des Dihydrophen- und -naphthotriazins.

* *Az-p-tolyl-dihydro-p-tolutriazinsulfonsäure*, Sulfonsäure von



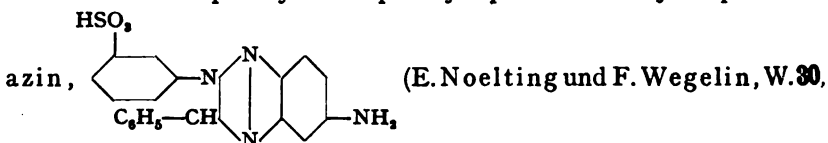
(G. Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß. *p*-Tolyl-dihydrotolutriazin, gewonnen aus Aminoazotoluol und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure (conf. H. Goldschmidt und A. Pöltzer, B. **24**, 1008), wird in üblicher Weise sulfuriert.

Az-o-sulfophenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophenetri-



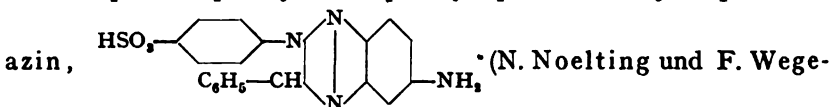
30, 2600). Alkalisalze hervorragend süß. Darstellung analog der m- und p-Sulfonsäure.

Az-m-sulfophenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophenetri-



2600). Alkalisalze hervorragend süß. Man kocht 2,9 g Chrysoidin-m-sulfonsäure, 20 g Methylalkohol, 1 g Salzsäure und 1,1 g Benzaldehyd bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Dann verdünnt man mit Wasser, entfärbt mit Tierkohle und läßt die Verbindung aus dem neutral gemachten Filtrat auskristallisieren.

Az-p-sulfophenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophenetri-

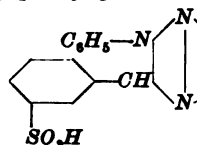


lin, B. **30**, 2599). „Die freie Säure schmeckt infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit nur schwach süß, die Salze aber so stark wie die der Polysulfonsäuren“. 2,9 g p-Sulfochrysoidin werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas mehr als 1 g Benzaldehyd bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Das auskristallisierte Triazin wird zur Reinigung in wenig überschüssiger Natronlauge gelöst.

Man entfärbt mit Tierkohle und säuert Essigsäure an.

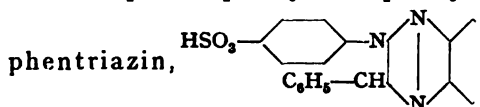
Löst man Az-phenyl-ald-phenyl-amin 3—4 T. rauchender Schwefelsäure (20 % auf 50—70°, so erhält man ein Gemisch (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, E 17. Oktober 1893; W. Sternberg, Arch. f. Spl. 1905, 276).

Az-phenyl-ald-m-sulfophenyl-p-aminod



(E. Noelting und F. Wegelin, B. 31 Basel, 1903, 43, 47), nicht süß, scheint l densiert m-Sulfobenzaldehyd in bekannter l

Az-p-sulfophenyl-ald-phenyl

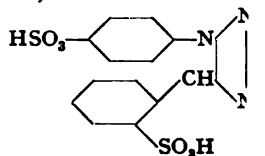


Basel, 1903, 42), süß. 20 g Disulfoch tierter Sulfanilsäure und m-Phenylendia Salzsäure heiß gelöst und mit 8 g Benza Man dampft ein und krystallisiert aus kohle ein.

Az-phenyl-ald-phenyl-p-ami sulfonsäuren, $C_{10}H_{14}N_4(SO_3H)_2$, Nat gesellschaft für Anilinfabrikation, Berli tober 1893; E. Noelting und F. W süß. Auf Az-phenyl-ald-phenyl-p-ami Schwefelsäure mit 20 % Anhydridgeh wirken. Isolierung in üblicher Weise a

Es liegt ein Gemisch von Sulfosäure

Az-p-sulfophenyl-ald-o-sulfo hydrophenotriazin,

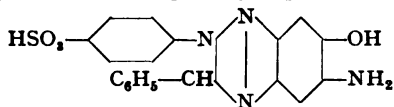


(P. Webank, Diss. Basel, 1903, 45), und Disulfochrysoidin wie die voraus Verbindung ist sehr unrein gewese

Az-phenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazintri-sulfonsäure, $C_{19}H_{13}N_4(SO_3H)_3$. Natriumsalze = Glucin (Aktien-gesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 76 491, Kl. 12, 17. Ok-tober 1893; E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2598), süß. Ist in dem käuflichen Süßstoff enthalten, dessen Darstellung oben ange-geben ist.

Az-phenyl-ald-phenyl-p-joddihydrophentriazin-di- und -tri-sulfon-säure, $C_{19}H_{13}N_4J(SO_3H)_2$ und $C_{19}H_{11}N_4J(SO_3H)_3$ (E. Noelting und F. Wegelin, B. **30**, 2599), süß. Im käuflichen Süßstoff Glucin wird die Aminogruppe vermittle der Sandmeyerschen Reaktion durch Jod ersetzt.

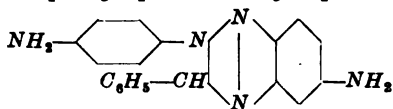
* Az-p-sulfophenyl-ald-phenyl-p-amino-m-oxy-dihy-drophentriazin,



(G. Cohn, noch

nicht publiziert), intensiv *widerlich* süß. Der aus Diazobenzolsulfo-säure und Diaminophenol in schlechter Ausbeute entstehende braune Farbstoff wird mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure in methyl-alkoholischer Lösung kondensiert.

* Az-p-aminophenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfon-säure, Sulfonsäure aus



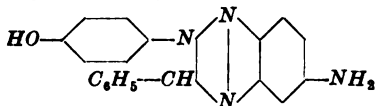
(G. Cohn,

noch nicht publiziert), nicht süß. Das aus p-Aminoacetanilid und m-Phenylendiamin entstehende Farbstoff wird mit Benzaldehyd kondensiert. Die Phentriazinbase wird in üblicher Weise sulfuriert.

Die Zahl der eintretenden Sulfogruppen ist nicht bekannt.

* Az-p-oxyphenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazin-sulfonsäure,

Sulfonsäure aus

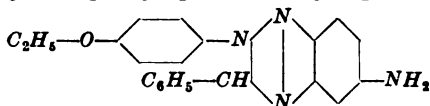


(G. Cohn, noch nicht

publiziert), nicht süß. Der aus p-Diazophenol und m-Phenylendiamin entstehende Farbstoff wird mit Benzaldehyd kondensiert. Dann folgt die übliche Sulfurierung.

Die Zahl der eintretenden Sulfogruppen ist nicht bekannt.

* Az-p-äthoxyphenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfon-säure, Sulfosäure aus



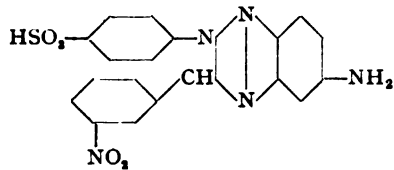
(G. Cohn,

noch nicht publiziert), nicht süß. Der aus p-Diazophenetol und m-Phenylendiamin entstehende Farbstoff wird mit Benzaldehyd kondensiert. Sul-furierung in bekannter Weise.

Zahl der eintretenden Sulfogruppen nicht bekannt,

* Az-p-sulfophenyl-ald-m-nitrophenyl-p-aminodihydro-

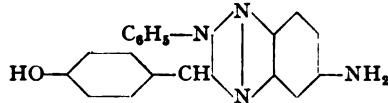
drophentriazin,



(G. Cohn,

noch nicht publiziert), schwach bitter mit süßem Nachgeschmack. Sulfochrysoidin wird in bekannter Weise mit m-Nitrobenzaldehyd kondensiert.

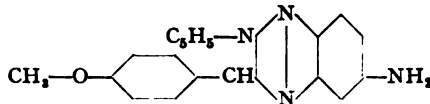
* Az-phenyl-ald-p-oxyphenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfonsäure, Sulfonsäure aus



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz: äußerst süß. Chrysoidin wird mit p-Oxybenzaldehyd in üblicher Weise kondensiert usw.

Die Zahl der eingetretenen Sulfogruppen ist unbekannt.

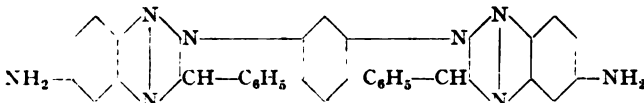
* Az-phenyl-ald-p-methoxyphenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfonsäure, Sulfonsäure aus



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz bitter. Chrysoidin wird mit Anisaldehyd in bekannter Weise kondensiert.

* Das aus Piperonal und Chrysoidin entstehende Phentriazin gibt bei der Sulfurierung unter bestimmten Bedingungen sehr geringe Mengen eines süß schmeckenden Produktes.

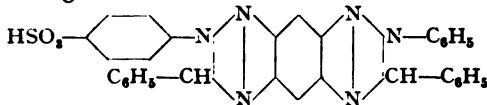
* Az-m-phenylen-bis-(ald-phenyl-p-aminodihydrophentriazinsulfonsäure), Sulfonsäure aus



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz stark süß. Der durch Kuppeln von tetrazotiertem m-Phenyldiamin mit 2 Mol m-Phenyldiamin entstandene Farbstoff wird mit Benzaldehyd in bekannter Weise kondensiert usw.

Die Zahl der eingetretenen Sulfogruppen ist unbekannt.

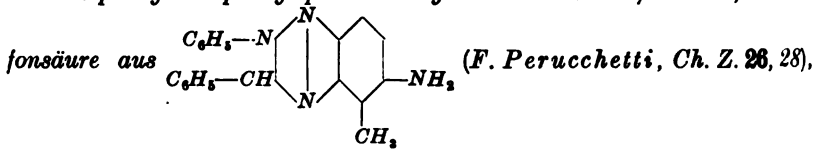
* Verbindung



Anilin-azo-*m*-Phenylendiamin

wird in üblicher Weise mit Benzaldehyd kondensiert.

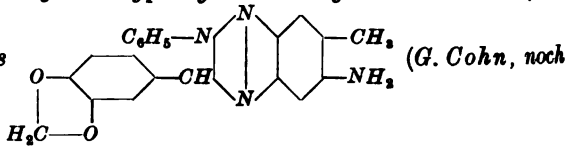
Az-phenyl-ald-phenyl-p-aminodihydrotolentriazinsulfonsäure, Sulfonsäure aus



nicht süß. Das entsprechende Benzol-azo-toluyldiamin wird mit Benzaldehyd kondensiert usw.

Zahl der Sulfogruppen nicht bekannt.

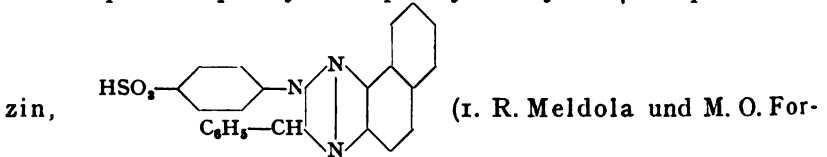
* *Az-phenyl-ald-methylenedioxyphenyl-aminodihydrotolentriazinsulfonsäure*, Sulfonsäure aus



nicht publiziert), nicht süß. Man kondensiert Benzol-azo-*m*-toluyldiamin mit Piperonal und sulfuriert das Reaktionsprodukt.

Zahl der Sulfogruppen nicht bekannt.

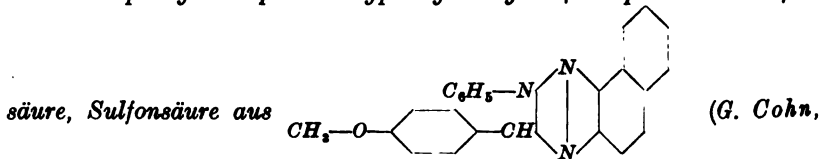
Az-p-sulfo-phenyl-ald-phenyl-dihydro-β-naphthotriazin,



ster, Soc. 59, 687; 2. G. Cohn, noch nicht publiziert), erst bitter, dann äußerst süß. „It possesses a taste wich is at first bitter, and then intensely sweet. Ist salts are also sweet.“ 1. Sulfanilsäure-azo-β-naphthylamin wird mit Benzaldehyd und Eisessig gekocht. 2. Benzol-azo-β-naphthylamin wird mit Benzaldehyd kondensiert und das Reaktionsprodukt sulfuriert.

Die Verbindung ist das erste Triazin, dessen Süßkraft erkannt wurde (1891). Das Patent der Aktienges. f. Anilinfabrikation rührt erst vom Jahre 1893 her.

* *Az-phenyl-ald-p-methoxyphenyl-dihydro-β-naphthotriazinsulfonsäure*, Sulfonsäure aus

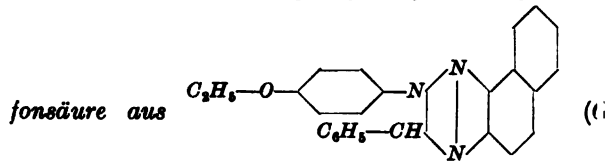


noch nicht publiziert), nicht süß.



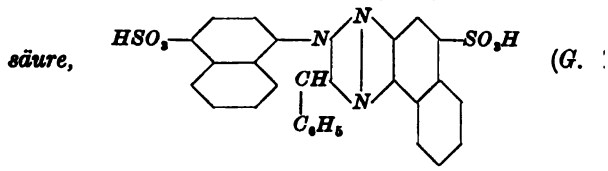
Cohn, noch nicht publiziert), nicht süß.

* Az-p-phenetyl-ald-phenyl-dihydro-β-naphthotri-



publiziert), nicht süß.

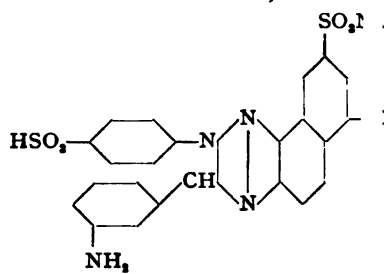
* Az-4-sulfonaphthyl-ald-phenyl-dihydro-β-



publiziert). Natriumsalz nicht süß. Naphthionsäu wird mit Benzaldehyd in bekannter Weise konden

Substanz gibt eine Nitroverbindung, zu schmecken scheint.

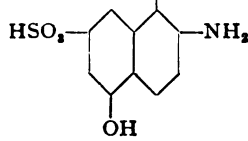
Az-p-sulfophenyl-ald-m-aminophenyl hydronaphthotriazin-Natriumsalz,



(Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 19 vember 1904), „zeigte den für Aminotriazine cha

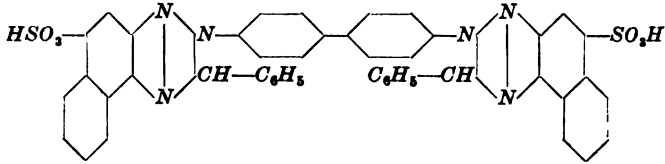
Geschmack“. Aus der Aminonaphtholsulfosäur

und Diazobenzolsulfosäure erhält man den Azofa



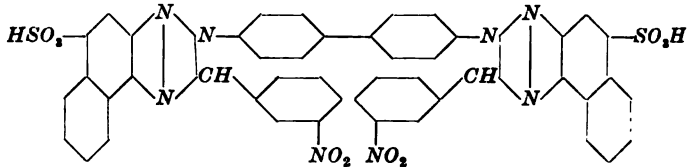
Dieser wird mit *m*-Nitrobenzaldehyd kondensiert. Die Triazinverbindung wird reduziert.

* *Az-diphenyl-bis-(ald-phenyl-4-sulfodihydronaphthotriazin)*



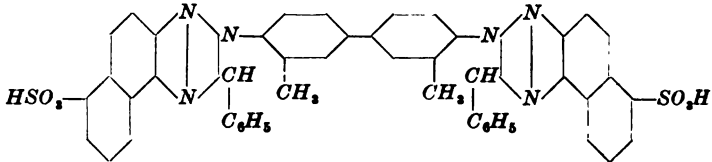
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz geschmacklos. Man kondensiert Kongorot mit Benzaldehyd.

* *Az-diphenyl-bis-(ald-*m*-nitrophenyl-4-sulfodihydronaphthotriazin)*



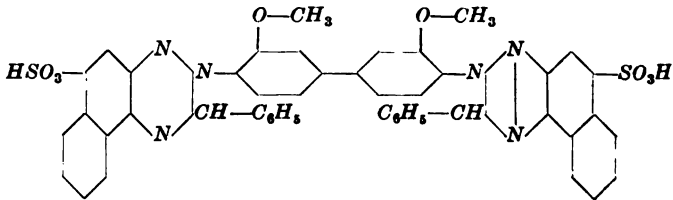
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz geschmacklos. Aus Kongorot und *m*-Nitrobenzaldehyd.

* *Az-di-*o*-tolyl-bis-(ald-phenyl-5-sulfodihydronaphthotriazin)*



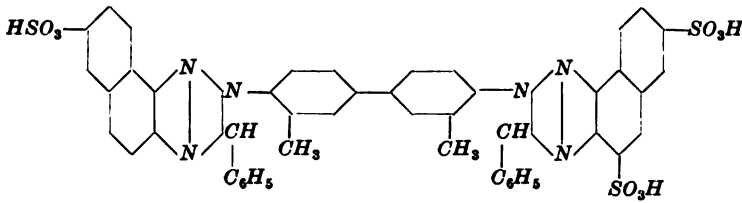
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz geschmacklos. Aus Benzaldehyd und Benzopurpurin 6 B.

* *Az-dianisyl-bis-(ald-phenyl-4-sulfodihydronaphthotriazin)*



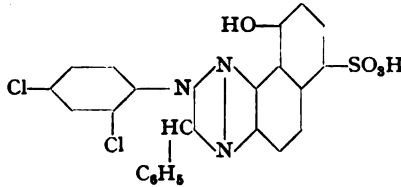
(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz geschmacklos. Aus Benzaldehyd und Benzopurpurin 10 B.

* *Az-di-o-tolyl* *ald-phenyl-3,6-disulfo-dihydronaphthotriazin*



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz fast geschmacklos. Aus Benzaldehyd und Brillantkongo R.

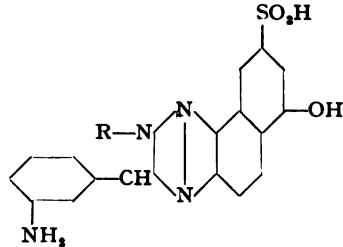
* *Az-2,4-dichlorphenyl-ald-phenyl-5-sulfo-8-oxo-dihydronaphthotriazin*



(G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz nicht süß, indifferent, zuletzt deutlich bitter. Man kondensiert Nitrophor mit Benzaldehyd.

In der Patentliteratur werden verschiedene Naphthotriazine erwähnt, deren Geschmack nicht geprüft worden ist, aber einer Beachtung wert ist, so Ver-

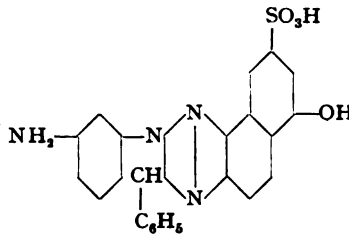
bindungen vom Typus



, von denen oben

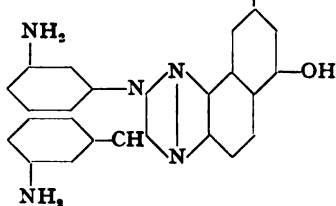
bereits ein Mitglied erwähnt worden ist (Leopold Cassella & Co., Mainkur, D.R.P. 180 031, Kl. 12 p, 1. März 1904), ferner *Az-m-aminophenyl-ald-phenyl-5-oxo-*

7-sulfo-dihydronaphthotriazin



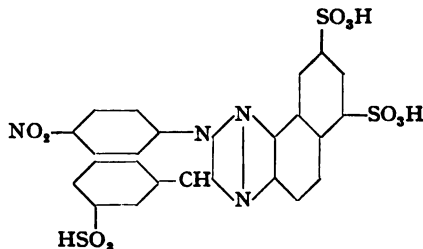
und *Az-m-*

aminophenol-ald-m-aminophenyl-5-oxo-7-sulfodihydronaphthotriazin



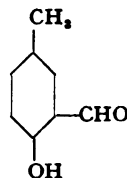
(Leopold Cassella & Co., Mainkur, D.R.P.)

180 031 (siehe oben) und D.R.P. 191 024, Kl. 22 a, 16. März 1904), Az-p-nitrophenyl-ald-m-sulfo-phenyl-5,7-disulfo-dihydronaphthotriazin



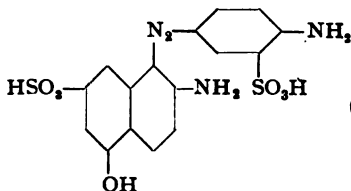
und analoge Substanzen, in denen an Stelle des m-Sulfo-benzaldehyds

m-Oxybenzaldehyd oder Methylsalicylaldehyd



zur Kondensation verwandt wurde (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P.

181 178, Kl. 12 p, 30. November 1905). Wichtiger wäre natürlich noch die Prüfung der entsprechenden Aminverbindungen. Der Azofarbstoff



(Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt

a. M., D.R.P. 180 147, Kl. 22 a, 9. November 1905) dürfte ferner ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Triazinderivaten sein. Ein Blick in die Farbstofftabellen von G. Schultz (Berlin, S. Gärtners Verlag) genügt, um zu erkennen, daß eine sehr beträchtliche Anzahl von o-Aminoazofarbstoffen gibt, die noch der Überführung in Triazine harren. Eine systematische Untersuchung würde sicher manchen Süßstoff zutage fördern. Zu untersuchen wäre auch, ob Azofarbstoffe, die man leicht aus süßschmeckenden Aminodihydrophentriazinen usw. gewinnen kann, noch Süßstoffcharakter haben, ferner ob man Süßstoffe erhält, wenn man Aminodihydrophentriazinbasen durch Überführung in Glykokollderivate wasserlöslich macht. Unter den Triazinbasen, welche auf S. 522 zusammengestellt sind, dürften zweifellos welche sein, die durch geeignete Behandlung Süßkraft erlangen würden.

Die Gruppen der Amide, mehr ihrer chemischen als p zusammengefaßt. Das Kapitel i synthetische Heilmittel angehört allgemeine Regeln bezüglich d und Wirkung erkennbar. und z ohne Analogie. Man kann nur c die Forschung einzusetzen hätte

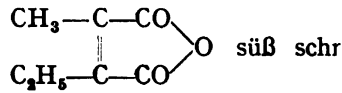
A

Die Darstellung der Säure
Man kocht die Base längere Zei namentlich in der aromatischen R zur Beschleunigung des Prozesse fügen. Schneller, schon in der F -chlorid. Bei Anwendung des letzte anzuwenden, wenn man reichliche kann man die Base auch auf de Dieser Prozeß verläuft häufig s mäßig aber bei gesteigerter Hitze Reihe von Amidon kann man dur ammon gewinnen, Derivate des Ac amid durch Umsetzung mit Ami $-\text{CH}_2-\text{OH}$ und $\text{CCl}_3-\text{CH}-\text{OH}$ oder Chlorals in fertige Amide ein

Im allgemeinen schmecke: matischen Reihe, bitter. I geschlossene Doppelamide, entstar peptiden oder von 2 Aminosäure: Im übrigen gibt es zahlreiche Ami und bitter schmecken: Glykolsäure (S. 658), Semimalonamidhydrazid essigester (S. 666); n-Butyramid (S. 140), Chlorcarbäthamid (S. 140), brommalonamid (S. 139); l-Erythro: tartramid (S. 217); Methylformam (S. 660); Brenzschleimsäureamid (S. 667), m-Toluyldioxamsäure (S. 668), 4-Urethanotolyl-2-oxamsä Taurocholsäure (S. 670); d-Asparagi α -Pyrrolcarbonamid (S. 674), Imid Oxy- α -pyrrolidon (S. 675), δ -Oxy succinamid (S. 677); Pyrocinchoni (S. 679).

Hydroxylgruppen den Süßgeschmack
 ist den süßschmeckenden α -Amino
 essantesten sind wohl die Gruppe
 des Pyrocinchonimids. Hier
 wohl zu neuen Geschmacksstoffen
 (S. 678, 679) mit dem Saccharin
 erwarten, daß am Stickstoff subst
 Geschmack mehr haben werden

gemacht werden, daß auch



süß schr
 fähigen Wasserstoff enthält
 Homologie des Ge
 Formamid, Acetamid
 β -Oxy- α -pyrrolidon
 Pyrocinchonimid un
 l-Leucylglycinanhy

bitter;

Leucylglycinanhyd
 Glycyl-d-valinanh
 Iz-1-Acetyl-3-met

bitter;

Piperin, Methyl-
 Analogie des
 Piperin und Fr
 Methylformam
 Glykolsäurean
 Glykolsäureh
 Amide der A
 Verschiede

dungen:

m-Oxypher
 p-Oxypher
 2-Urethar
 4-Urethar
 α -Phenyl
 γ -Pheny
 Versch

stanzen:

d-Aspe
 Glycy

schwach l

cyglycinanhydrid: stark bitter
Auch der salzige Geschl
Kapitel, und zwar nicht nur |
Aminoacetphenetidid-chlor
p-Äthoxyphenylsuccinamid
S. 669;
Diäthylglyoxylsäureamid:
Glycinamid: salmiakähnlich
Amide anorganischer Säure

1. Amide al

Formamid, HCO-NH_2 (W.
phys. Abt., Spl. **1905**, 234; Darst.
Am. **20**, 223), bitter. Wasserfrei
niak neutralisiert, die Masse in
von 100° auf 180° erhitzt und scl

Methylformamid, HCO-
J. **1869**, 618; Darst. E. Linnen
destilliert ameisensaures Methyl
mit Methylcarbylamin und kühlt
nicht übersteigt. Dann destilli
 $90-110^\circ$ wird nochmals bei gewö

Auch Methylformylphen
daran erinnert, daß auch
isobuttersäure durch N-Me
gehen.

Acetamid, $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$
Physiol., phys. Abt., Spl. **1905**, 234.
A. **64**, 334; Darst. Beilstein, I,
frischend. Man kocht Eisessig n

Die Angabe bitter ist
die Homologie mit Formam

Fulminursäure, Nitrocyanae

big, A. **95**, 285; J. U. Nef, A. **2**

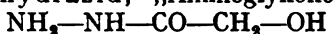
Oxymethylacetamid, Formi
Fuchs, Pharm. Post **50**, 803; K
164 610, Kl. 12 o, 29. Oktober 190
methylen (Paraformaldehyd) un
im geschlossenen Gefäß auf $120-$

Glykolsäureamid, HO-
89, 343; Darst. W. Heintz, J. **1**
Man behandelt Glykolsäureester r
mit Ammoniak.

Cohn, Organ. Geschmacksstoffe.

säurehydrazid (siehe unten), das verwandte Hydantoin (S. 699) und Semimalonamidhydrazid (S. 666) schmecken mehr oder weniger stark süß.

Glykolsäurehydrazid, „Aminoglykokoll“,



(Th. Curtius und N. Schwan, J. pr. N.F. **51**, 365; Th. Curtius B. **23**, 3029), schmeckt deutlich süß und kühlend. Benzoylglykolsäureäther oder Oxalylglykolsäureäther, dargestellt aus Diazoessigäther mit entwässerter Oxalsäure, werden mit Hydrazinhydrat behandelt.

Andere süße Hydrazide siehe oben! conf. ferner: 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure (S. 628).

Äthylglykolsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CO—NH}_2$ (W. Heintz, A. **129**, 37, 42), schwach, etwas kühlend, durchaus nicht süß.

Diäthylglyoxylsäureamid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{—O})_2\text{CH—CO—NH}_2$ (A. Schreiber, J. **1870**, 642), bitter-salzig. Man behandelt Diäthylglyoxylsäureäthylester in eitelalkoholischer Lösung in der Kälte mit Ammoniak.

Propionamid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CO—NH}_2$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiologie, phys. Abt. Spl. **1905**, 234; Darst. O. Aschan, B. **31**, 2347), bitter. Man tropft Propionylchlorid in 35 proz. stark gekühltes Ammoniak.

n-Butyramid, $\text{C}_4\text{H}_7\text{—CO—NH}_2$ (Fehling, II, 315; Darst. O. Aschan, B. **31**, 2348), süßlich frisch, dann bitter. Man tropft Butyrylchlorid in stark gekühltes wäßriges Ammoniak.

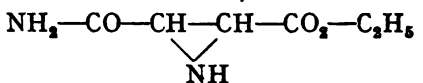
Der Süßgeschmack ist vielen Butylverbindungen eigen (S. 301).

Isovalerdiäthylamid, Valyl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CO—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (J. D. Riedels Mentor **1904**, 155), scharf-brennend.

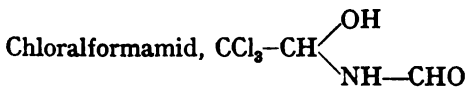
Diäthylbromacetamid, Neuronal, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr—CO—NH}_2$ (C. Bachem, Unsere Schlafmittel, 1910, August Hirschwald, Berlin, S. 28; Darst. Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 158 220, Kl. 12 o, 10. Dezember 1903; P. Höring und Fr. Baum, Berlin, D.R.P. 186 739, Kl. 12 o, 22. Juni 1905), bitter. Man behandelt Diäthylbromacetylchlorid (bromid) mit Ammoniakgas in ätherischer Lösung.

Diacetamid, $\text{CH}_3\text{—CO—NH—CO—CH}_3$ (W. Hentschel, B. **23**, 2395, 2396), bitter. Man kocht Acetamid mit Essigsäureanhydrid.

Iminosuccinaminsäureäther,



süßlich, siehe S. 441.



(Chem. Fabrik auf Aktien

[vorm. E. Schering], Berlin, D.R.P. 50 586, Kl. 12, 3. Mai 1889; C.

Bachem, unsere Schlafr
schwach bitter (Ba.); *geschl*
Trichloracetamid, *CCl*
matisch.

Chloral- α -bromisovale

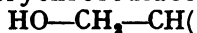
(Chem. Fabr. Gideon R
7. Juni 1910), schwach bi

α -Cyanpropionamid,
B. [3] 18, 680), frisch (fr
 α -Cyanbutyramid, *Cl*
 α -Cyan-n-valeramid,
 α -Cyan-isovaleramid,
 α -Cyan-isobutylaceta
Bl. B. [3] 18, 681, 682, 68

Perchlorcyanpro
schwach süßlich, siehe
Chlorcarbäthami
Pentachloroxami
NI

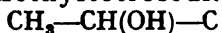
süß, siehe S. 138.

l-Erythrosetiace



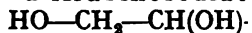
süß, siehe S. 242.

Methyltetrosedi



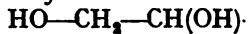
süß, siehe S. 242.

d-Arabinosedi



süß, siehe S. 242.

Lyxosediacetam



süß, siehe S. 242.

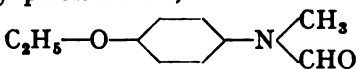
Formanilid, C_6H_5-
bitter. Man kocht Anilin
produkt bis 250° ab.

Alkylformanilide, *C*

Isopropyl, *Isobutyl*, *Is*
B. 21, 1107), brennend.

Formylphenetidid,

26. *Formylmethylphenetidid*, geschmacklos.



(H. Hildebrandt, neuere Arzneimittel, 1907, Akad. Verlagsgesellsch., Leipzig, S. 41), süß. Aus Ameisensäure und Methylphenetidid.

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—CH}_3$ (G. Städeler und A. Arndt, J. 1864, 425; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., 1905, S. 235), *fast geschmacklos*, in alkoholischer Lösung bitter. Man kocht Eisessig mit Anilin.

Acet-p-toluid, $\text{CH}_3\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—CO—CH}_3$ (G. Städeler und A. Arndt, J. 1864, 426), *geschmacklos*.

* Acetyldiphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N—CO—CH}_3$ (Darst. Ad. Claus, B. 14, 2366), in alkoholischer Lösung bitter. Aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid.

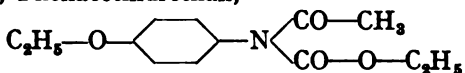
Acet-p-anisidid, Methacetin, $\text{CH}_3\text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—CO—CH}_3$ (Schmidt, II, 1084; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl. 1905, 236), *fast geschmacklos* (Sch.); bitter (R.). Aus p-Anisidin mit Eisessig.

Acet-p-phenetidid, Phenacetin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—CO—CH}_3$ (Schmidt, II, 1083), *geschmacklos*.

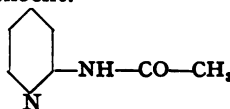
N-Methylphenacetin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO—CH}_3 \end{cases}$ (O. Hinsberg, A. 305, 280), *brennend*.

N-Äthylphenacetin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO—CH}_3 \end{cases}$ (O. Hinsberg, A. 305, 281), *brennend*.

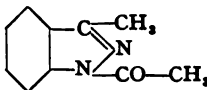
Thermodin, Phenacetinurethan,



(Hager, II, 1075; Darst. E. Merck, Darmstadt, D.R.P. 69 328, K. 12, 12. November 1892), *geschmacklos, dann bitter und anästhesierend*. p-Äthoxyphenylurethan wird mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht.

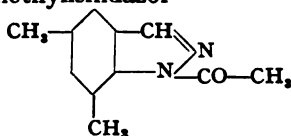
Acetyl-2-aminopyridin,  (R. Camps, Ar. 240,

349) *bitter und anästhesierend*.

Iz-1-Acetyl-3-methylisindazol,  (K. Auwers und F. v. Meyenburg, B. 24, 2375; E. Bamberger und M. Weiler,

in 8 T. Eisessig und 2 T. Essigsäureanhydrid, sättigt mit Salzsäuregas und läßt 4 Tage stehen.

1z-1-Acetyl-5,7-dimethylisindazol



(E. Bamberger und M. Weiler, J. pr. N.F. **58**, 348), bitter. Eine Lösung von Dimethyl-o-aminobenzaloxim in Eisessig und Essigsäureanhydrid wird mit Salzsäuregas behandelt.

2, 7, 10-Trimethyl-3,6-diacetamino-methylacridinium-methylsulfat, bitter, siehe S. 552.

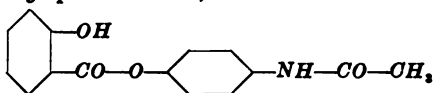
2', 10-Dimethyl-3'-acetamino-1,2-naphthacridinium-methylsulfat, bitter, siehe S. 553.

2', 10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1,2-naphthacridinium-methylsulfat, bitter, siehe S. 553.

2-Acetamino-9-phenyl-methylacridiniumchlorid, bitter, siehe S. 551

2,4'-Diacetamino-phenazoxoniumbromid, bitter, siehe S. 571.

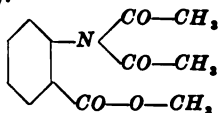
Salophen, Acetyl-p-aminosalol,



(G. Arends, *Neue Arzneimitteln und Spezialitäten*, 1905, Julius Springer, Berlin, S. 465), geschmacklos.

Colchicin, $(\text{CH}_3\text{-O})_3\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NH-CO-CH}_3)\text{CO}_2\text{-CH}_3$ (Ph. L. Geiger A. **7**, 275), sehr bitter, *später kratzend*. Aus dem Samen der Herbstzeitlosen (*Colchicum autumnale*).

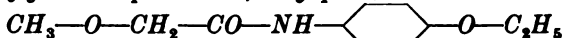
Diacetylanthranilsäuremethylester,



(H. Erd-

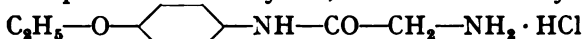
mann, B. **32**, 3571), brennend.

Methylglykolsäurephenetidid, Kryophin,



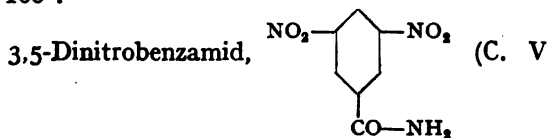
(J. D. Riedels *Mentor*, 1904, 104), geschmacklos.

Aminoacetphenetidid-chlorhydrat, Phenokoll-chlorhydrat,

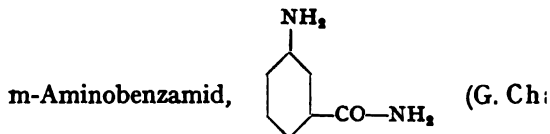


(J. D. Riedels *Mentor*, 1904, 140; Darst. W. Majert, Berlin, D.R.P. 59 121, Kl. 12, 13. Dezember 1890), bitter-salzig. Bromacetphenetidid wird mit 25—30 T. stärkstem alkoholischem Ammoniak 12—24 Stunden auf 50—60° erhitzt. Man verjagt Ammoniak und Alkohol und kocht den Rückstand mit viel schwach saurem Wasser aus. Filtrat abdampfen, mit wenig Ammoniak Verunreinigungen, dann mit viel Ammoniak die Base ausfällen.

m-Nitrobenzoesäureäther mit (1 Mol) Hydrazin
auf 100°.

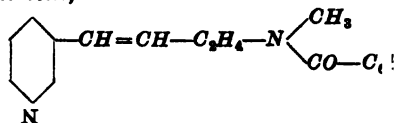


bitter. Aus Dinitrobenzoesäureäther mit Ammoniak

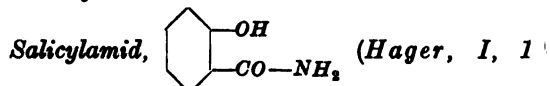


schwach bitter. m-Nitrobenzamid wird mit Schwefel
siehe S. 475.

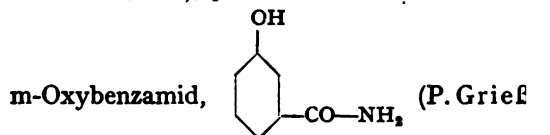
Benzoylmetanicotin,



(A. Etard, Bl. [3] 11, 110; A. Pinner, B. 27, 1
Geschmack, in nichts an die Bitterkeit des Nicotins er
und Benzoylchlorid.

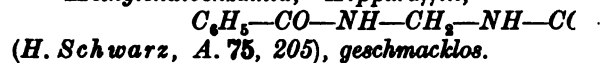


pricht, A. 98, 258), geschmacklos. Aus Gaulther

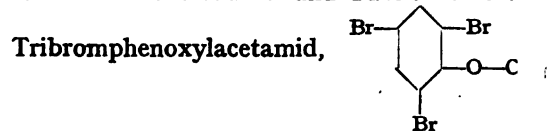


17; L. Schulerud, J. pr. N.F. 22, 290), bitter. Aus
äther mit Ammoniak.

Methyldibenzamid, Hipparaffin,



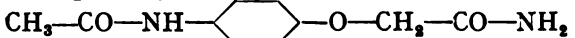
Phenoxyacetamid, $C_6H_5-O-CH_2-CO-NH_2$
linfabrikation, Berlin, D.R.P. 108 342, Kl. 12, 1
bitter. Aus Chloracetamid und Phenolkalium.



gesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin, D. 1
8. April 1898), bitter. Aus Chloracetamid und 1

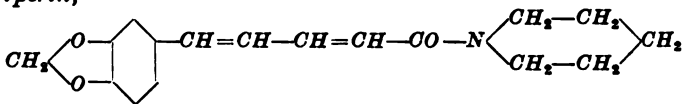
Guajacoxyacetamid,  (Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 108 342, Kl. 12, 8. April 1898), bitter. Aus Guajacol und Chloracetamid.

p-Acetaminophenoxyacetamid,

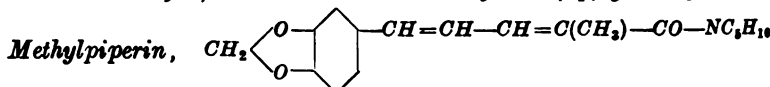


(Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 102 315, Kl. 12, 9. Februar 1898; G. Fuchs, Stolberg, Rhld., D.R.P. 96 492, Kl. 12, 25. Oktober 1896), etwas bitterlich. Aus Acetyl-p-aminophenol und Chloracetamid; aus Acetyl-p-aminophenoxyessigäther mit Ammoniak.

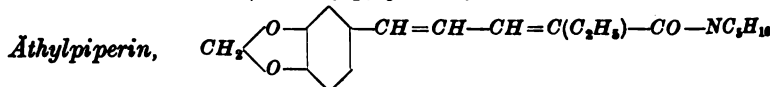
Piperin,



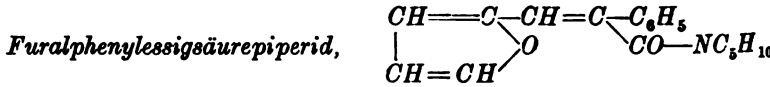
(Beilstein, III, 926), in alkoholischer Lösung scharf pfefferartig.



(M. Scholtz, B. 28, 1195), scharf pfefferartig.



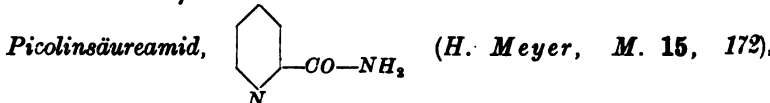
(M. Scholtz, B. 28, 1196), scharf pfefferartig.



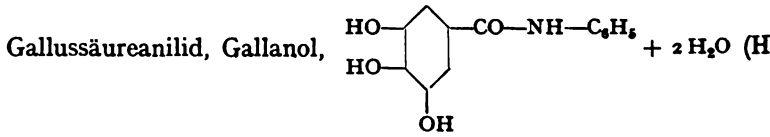
(H. Röhrer, B. 31, 282), pfefferartig.

α-Phenylglyoxylessigsäureamid, C₆H₅—CO—CO—NH₂ (L. Claisen, B. 10, 1664), eigentümlich schwach bitter. Man löst Benzoylcyanid in bei 0° gesättigter kalter Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser.

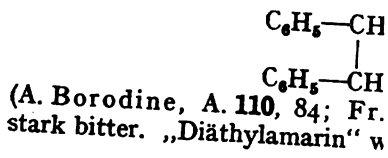
Von dem isomeren β-Amid wird kein Geschmack angegeben, das γ-Amid siehe S. 667.



geschmacklos.



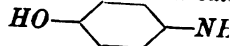
Schiff, A. 272, 234), leicht bitter. Man erhitzt Tannin mit Anilin und Wasser bei Gegenwart von schwefliger Säure auf 90—120°.



* *m*-Oxyphenyloxaminsäureä

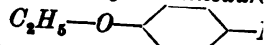
(Darst. R. Meyer und W. Sunc

* *p*-Oxyphenyloxaminsäureä



(Darst. A. Piutti und R. Piccol

* *p*-Äthoxyphenyloxaminsäure



(Darst. A. Piutti und R. Piccol

5-Benzoylamino-4-äthoxychinol

geschmacklos, siehe S. 507.

3. Amide zweif

a) D:

Oxamid, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2$
geschmacklos.

* Oxalhydroxamsäure, $\text{HO}-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}_2$

W. Lossen, B. 27, 1108), nicht cha

Diglykolsäurediamid, $\text{NH}_2-\text{C}(\text{OCH}_2)_2-\text{NH}_2$

Heintz, A. 144, 105), schwach, ni

Dibrommalonamid, $\text{NH}_2-\text{C}(\text{Br})_2-\text{NH}_2$

siehe S. 139.

Methylmalonamid, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$

Bl. B. [3] 18, 684), geschmacklos.

n-Propylmalonamid, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$

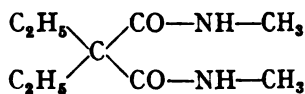
Bl. B. [3] 18, 685), geschmacklos.

Diäthylmalonamid, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OCH}_2)_2-\text{C}_2\text{H}_5$

E. Fischer und A. Dilthey, B. 3

Diäthylmalonsäureester mit mäßig verdünnter Schwefelsäure.
 Von zahlreichen analogen l. c. beschriebenen Verbindungen wird kein Geschmack angegeben.

* Diäthylmalonsäuredimethylamid,



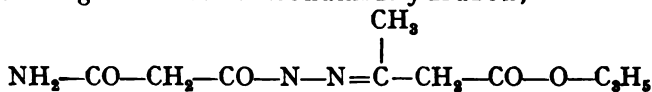
(G. Cohn, P. C. H. 53, 30), bitter. Aus Veronal mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung.

Semimalonamidhydrazid,



(C. Bülow und C. Rozenhardt, B. 43, 561), sehr süß. Zu einer Lösung von 5,24 g Malonaminsäureester in 20 ccm Eitelalkohol gibt man 3,5 g Hydrazinhydrat in 60 proz. Lösung. Nach einem Tage filtriert man ab.

Acetessigester-semimalonamidhydrazon,



(C. Bülow und C. Rozenhardt, B. 43, 561), stark süß. 1,2 g Semimalonamidhydrazid, 1,5 g Acetessigester und 5 Tropfen Wasser werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf 40° erwärmt. Man krystallisiert aus Chloroform-Ligroin um.

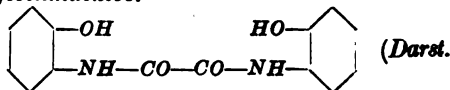
Auch Glykolsäurehydrazid schmeckt süß (S. 658).

N-Dimethyloltartramid,

$\text{HO-CH}_2\text{-NH-CO-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-CH}_2\text{-OH}$,
 süß, siehe S. 217.

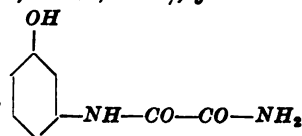
Sebacinsäuredianilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-C}_2\text{H}_{16}\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$
 (G. Gehring, C. r. 104, 1452), geschmacklos.

* Di-o-oxyphenyloxamid,



R. Meyer und A. Seeliger, B. 29, 2643), geschmacklos.

* m-Oxyphenyloxamid,

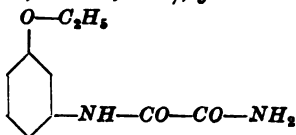


(Darst. R. Meyer und W. Sundmacher, B. 32, 2117), geschmacklos.

* p-Oxyphenyloxamid, $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-CO-NH}_2$ (Darst.

A. Piutti und R. Piccoli, B. 31, 331), geschmacklos.

* m-Phenyloxamid,



(Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* *p*-Phenetyloxamid,
 (Darst. A. Piutti und R. P

γ-Phenylglyoxylsäuream

B. 10, 1665; 12, 635), ges
 Confer *α*-Amid, S. 664.
β-Phenyläthylamino-m

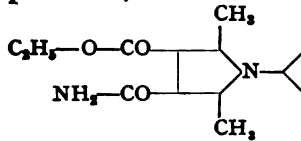


(H. Decker und P. Becker
 äthylamin wird mit Phosp

Acetamidäther-salicyla

schaft f. Anilinfabrikation,
geschmacklos.

Als einziges Amid ein
 Triamid der *p*, *p'*-(2
 phensäure,



(J. Schmidt und R. Sch
 dem entsprechenden Chl

Von Triglykolamidsä

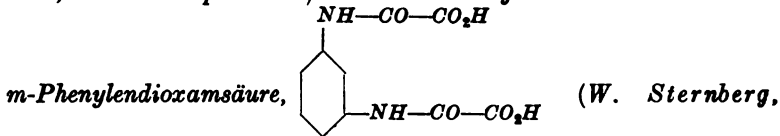
A. 140, 264), fehlt Angab

Oxaminsäure, NH₂-
 stark sauer, *später zusa*

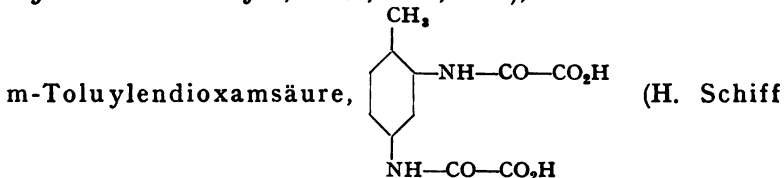
* *m*-Oxyphenylc

R. Meyer und W. Su
 und deutlich süß. 5 g
 Stunde gekocht. Der
 gelöst.

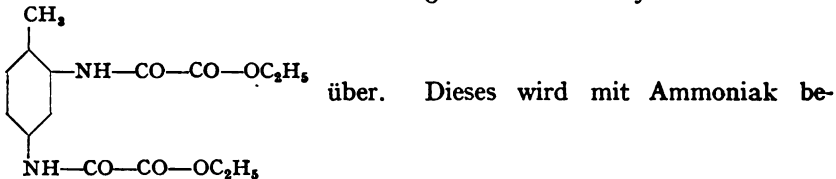
G. Cohn, noch nicht publiziert). Natriumsalz: gesmacklos.



Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl., 1905, 233; Darst. R. Meyer und A. Seeliger, B. 29, 2640, 2642), nicht charakteristisch.

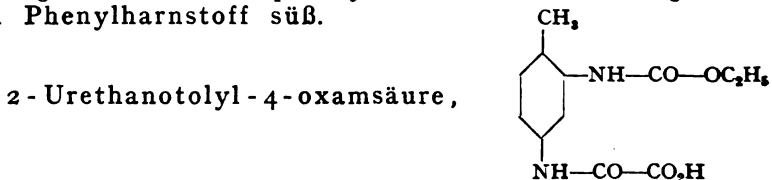


und A. Vanni, A. 268, 345; B. 24, 1316), in neutraler Lösung außerordentlich süß; in 1 proz. Lösung weit süßer als eine Zuckerlösung vom gleichen Gehalt. Man kocht 40 T. Toluyldiamin, 50 T. Oxaläther und 170—200 T. 93—95 proz. Alkohol 10—12 Stunden lang. Das erhaltene Aminotolyloxamäthan geht mit Oxaläther und wenig Eitelalkohol am Rückflußkühler gekocht in Toluylendioxamäthan

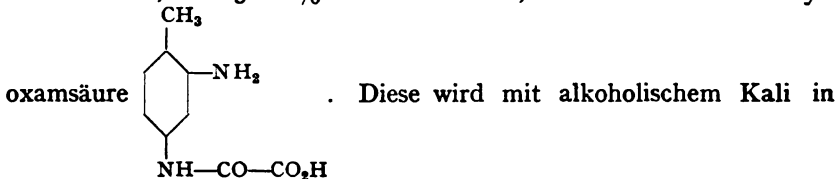


handelt. Verbindung wird von dem gleichzeitig entstandenen Toluylendioxamid durch Alkohol getrennt, in dem sie leichter löslich ist.

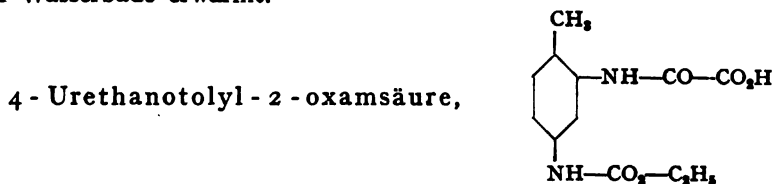
Die Methylgruppe hat also erst den Süßgeschmack hervorgerufen. Auch *p*-Tolylharnstoff ist im Gegensatz zum Phenylharnstoff süß.



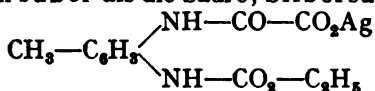
(H. Schiff und A. Vanni, A. 268, 329; B. 24, 872), schwach süß in wässriger Lösung. Kocht man *m*-Toluyldiamin mit Oxaläther und Alkohol, der 5—8 % Wasser enthält, so entsteht Aminotoly-



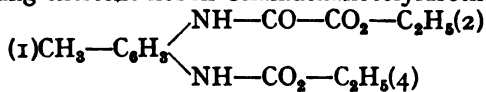
das Kaliumsalz übergeführt. Letzteres wird in ätherischer Suspension mit Chlorkohlensäureäther geschüttelt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.



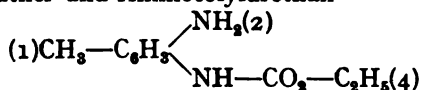
(H. Schiff und A. Vanni, A. **268**, 337, 318), stark süß. Ammonsalz schmeckt noch süßer als die Säure; Silbersalz



süß. Verbindung entsteht neben Oxamäthanotolylurethan

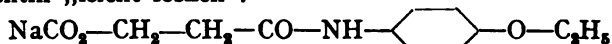


wenn man Oxaläther und Aminotolylurethan



in eitelalkoholischer Lösung kocht, und ist in den letzten alkoholischen Mutterlaugen enthalten.

Pyrantin „leicht löslich“.

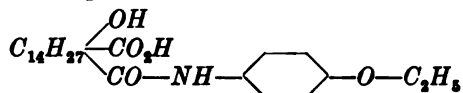


(A. Piutti, B. **29**, 85), salzig-säuerlich. Phenacetin wird mit Bernsteinsäure erhitzt, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Das Reaktionsprodukt wird mit Kalilauge aufgespalten.

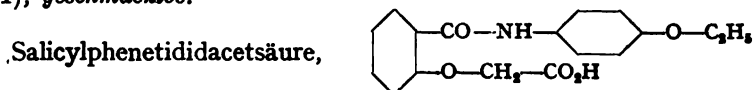
Malanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ (A. E. Arppe, A. **96**, III), sauer. Man kocht Malanil mit wässrigem Ammoniak.

Camphoraminsäure, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{14}-\text{CO}_2\text{H}$ (Laurent, A. **60**, 327; Kolbe, II, 588; L. Claisen und O. Manasse, A. **274**, 78), säuerlich-bitter. Man erwärmt Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure (C. u. M.). Man behandelt Camphersäureanhydrid in alkoholischer Lösung mit heißem Ammoniak (L.).

Agarizinsäuremonophenetidid,

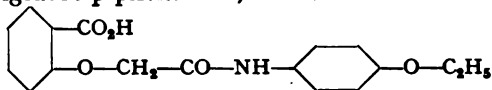


(J. D. Riedel A.-G., Berlin, D.R.P. 134 981, Kl. 12o, 26. November 1901), geschmacklos.



und mit Essigsäure.

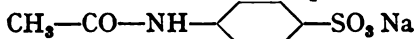
Salicylessigsäure-p-phenetidid, Phenosal



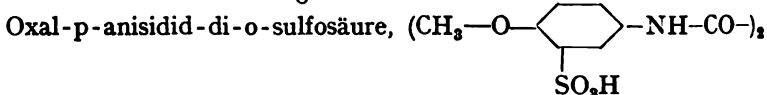
(J. D. Riedels Mentor 1904, 141), sauer und bitter.

4. Sulfonsäuren von Amidon.

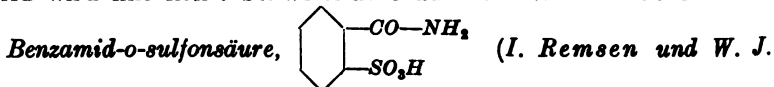
Acetanilid-p-sulfonsaures Natrium, Cosaprin,



(Hager, I, 117; Darst. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, D.R.P. 92 796, Kl. 12, 15. Dezember 1896), mild salzig. Aus sulfanilsaurem Natrium und Eisessig.



(R. Bauer, B. 42, 2113), erst kühlend, dann bitter. Di-p-anisyloxamidchlorid wird mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt.



Karlsruhe, Am. 18, 825; Fr. D. Wilson, Am. 30, 364), nicht süß. o-Cyanbenzolsulfonsäure wird mit der berechneten Menge Alkalilauge gekocht.

Auch die isomere o-Sulfaminbenzoësäure (S. 705) bildet keine süß schmeckenden Salze. Die Aufspaltung des Saccharinringes (S. 703) hat stets den Verlust des Geschmacks zur Folge (siehe auch S. 697).

5. Acylaminosäuren.

Glykocholsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (1. Gorp-Besanez, A. 157, 286; 2. G. Hüfner, J. pr. N.F. 10, 267; 3. S. Bondi und E. Müller, H. 47, 499), bitter-süßlich. 1. Eingedampfte Rindergalle wird mit 90proz. Alkohol extrahiert. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalkmilch versetzt. Dann erwärmt man gelinde, filtriert sofort und versetzt das leicht gelbliche Filtrat bis zur eben bleibenden Trübung mit Schwefelsäure. 2. Galle wird mit Mineralsäure und etwas Äther versetzt. 3. Cholalsäure wird über das Hydrazid in das Azid verwandelt und letzteres mit Glykokoll kondensiert.

Taurocholsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ (1. O. Hammarsten, H. 43, 127; S. Tengström, H. 41, 210; 2. S. Bondi und E. Müller, H. 47, 499), vorwiegend süßlich mit schwach bitterer Komponente. 1. Die Galle wird mit Bleizucker und dann wiederholt

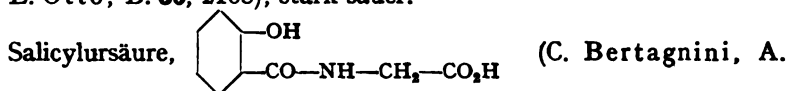
ausgeräut. Dann wird die Flüssigkeit neutralisiert und das taurinchol- saure Natrium mit Kochsalz (bei Rindergalle mit Chlorkalium) aus- gesalzen. Das Salz wird mehrmals umgefällt und zur Entfernung von Kochsalz in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit Salzsäure ver- setzt. 2. Cholsäure wird über das Hydrazid in das Azid verwandelt. Letzteres wird mit Taurin kondensiert.

Paraglykocholsäure, $C_{26}H_{43}O_6N$ (Ad. Strecker, A. **65**, 12), sehr bitter. Rohe Glykocholsäure wird mit kochendem Wasser behandelt. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure.

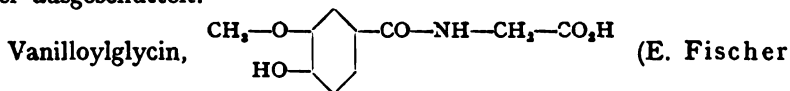
α -Hyoglykocholsäure, $C_{27}H_{43}O_5N$ (C. Gundelach und A. Strecker, A. **62**, 205, 215; S. Jolin, H. **12**, 512; **13**, 205). Das Natriumsalz $C_{27}H_{42}O_5NNa$ „hat einen äußerst bitteren Geschmack ohne den gering- sten süßen Vorgeschmack. Dieser Geschmack hält selbst nach dem Kosten geringer Mengen oft einen halben Tag lang an“. Darstellung aus Schweinegalle.

β -Hyoglykocholsäure, $C_{26}H_{43}O_5N$ (S. Jolin, H. **12**, 526, 554; **13**, 219). „Infolge dieser Löslichkeit hat die Säure einen, wenn auch ziemlich langsam hervortretenden, ausgeprägt bitteren Geschmack.“ „Die Alkalisalze der α -Säure haben einen rein bitteren Geschmack, die der β -Säure einen erst deutlich süßen und nachher bitteren.“

Carboxäthylglycin, $C_2H_5-O-CO-NH-CH_2-CO_2H$ (E. Fischer und E. Otto, B. **36**, 2108), stark sauer.



97, 251), bitter. Innerlich eingenommen geht Salicylsäure z. T. als Salicylursäure in den Harn über. Dieser wird eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt.



und K. Freudenberg, A. **372**, 66), sauer und bitter. Man verseift Carbomethoxyvanilloylglycinäthylester.

Acetylanilin, $CH_3-CO-NH-CH(CH_3)-CO_2H$ (E. Fischer und E. Otto, B. **36**, 2114), stark sauer.

1- α -Bromisovaleryl-d-valin,



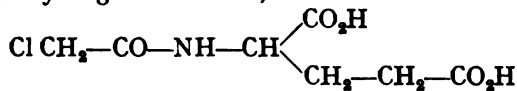
(E. Fischer und H. Scheibler, A. **363**, 159), bitter. 1- α -Bromiso- valerylchlorid (aus d-Valin) wird mit d-Valin und 2 n-Natronlauge unter Kühlung geschüttelt.

d- α -Bromisocapronyl-d-valin,



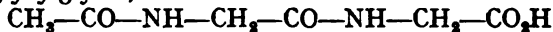
(E. Fischer und H. Scheibler, A. **363**, 152), *unangenehm* bi d-Valin wird mit d- α -Bromisocapronylchlorid und 2 n-Natror in üblicher Weise geschüttelt. Das Kupplungsprodukt wird r Salzsäure gefällt und aus 50proz. Alkohol umkristallisiert.

(E. Fischer und H. Rosner, A. **375**, 201), stark sauer.
 Chloracetyl-d-glutaminsäure,



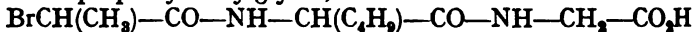
(E. Fischer, W. Kropp und A. Stahlschmidt, A. **365**, 186), stark sauer.

Acetylglycylglycin,



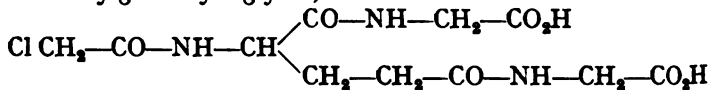
(E. Fischer und E. Otto, B. **36**, 2115), sauer.

α -Brompropionylleucylglycin,



(E. Fischer und A. Brunner, A. **340**, 150), bitter-sauer *zusammenziehend*. α -Brompropionylbromid wird mit Leucylglycin und n-Natronlauge unter starker Kühlung geschüttelt.

Chloracetylglutamylidiglycin,



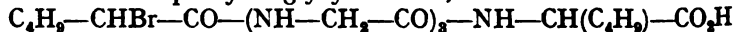
(E. Fischer, W. Kropp und A. Stahlschmidt, A. **365**, 193), sauer.
 Durch Verseifung des Esters (S. 441).

Chloracetyltriglycylglycin,



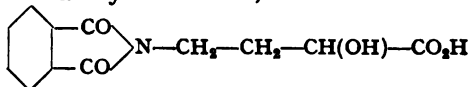
(E. Fischer, B. **37**, 2507), sauer.

d- α -Bromisocapronyl-triglycyl-l-leucin,



(E. Fischer und J. Stengroever, A. **365**, 177), bitter. Aus d- α -Bromisocapronyl-diglycyl-glycylchlorid, Leucin und n-Natronlauge.

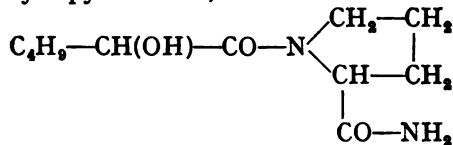
γ -Phthalimino- α -oxybuttersäure,



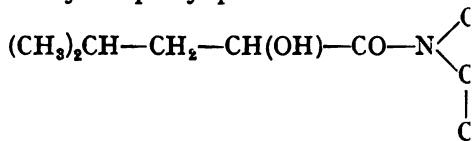
(E. Fischer und A. Göddertz, B. **43**, 3273), schwach sauer und stark bitter, Calciumsalz bitter: γ -Phthalimino- α -brombuttersäure wird mit Wasser und Calciumcarbonat gekocht.

6. Acylamidsäureamide.

α -Oxycapronyl-l-pyrolinamid,

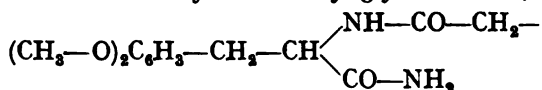


(E. Fischer und G. Reif, A. **363**, 130), stark bitter. Aus d- α -Bromisocapronyl-l-prolin mit wässrigem Ammoniak.



(E. Fischer und G. Reif, A. **363**, 134, con E. Abderhalden, B. **37**, 3074), ziemlich stark α -Bromisocaprolylprolin mit Ammoniak.

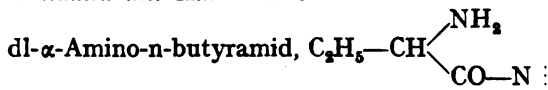
N-Homoveratroyl-C-veratroyl-glykokollamid,



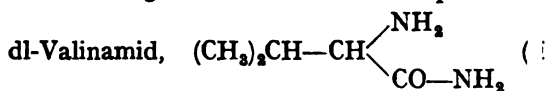
(W. Kropp und H. Decker, B. **42**, 1187), bitter. phenylbrenztraubensäure werden mit 10 ccm wä. 3 Stunden auf 100° erhitzt.

7. Aminosäureamide.

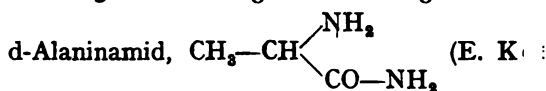
Glycinamid, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ (E. Köhler, B. **41**, 4429; P. Bergell und H. v. Wülfig, B. **41**, 4430), salmiakähnlich. Aus Glykokolläther mit flüssiger Chloracetamid mit Ammoniak.



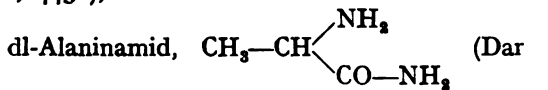
B. Mylo, B. **41**, 4434; P. Bergell und H. v. Wülfig, B. **41**, 4435), schwach bitter. Man läßt dl- α -Aminobuttersäure mit flüssigem Ammoniak 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen.



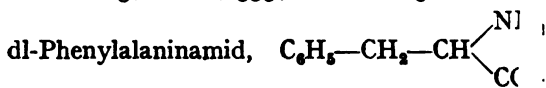
(B. Mylo, B. **41**, 4436), bitter. Man läßt Valinäther mit flüssigem Ammoniak 3 Monate lang in Berührung.



(E. Köhler, B. **41**, 4432),

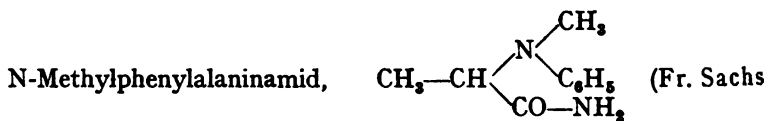


(Darstellung durch H. v. Wülfig, H. **64**, 355; E. Koenigs und F. W. Schmitt, B. **41**, 4433),

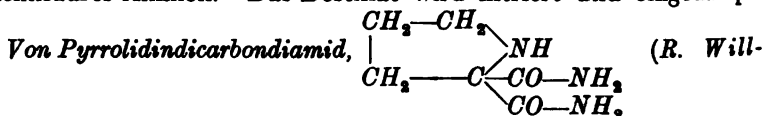
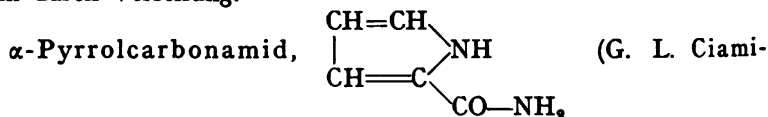


(B. Mylo, B. **41**, 4439),

und B. Mylo, B. **41**, 4441). „Sie besitzen meist einen bitteren, *mitunter salmiakähnlichen* Geschmack.“ Man schüttelt die entsprechenden Bromfettsäureester in der Kälte mit 10 Vol.-T. Ammoniak.



und M. Goldmann, B. **35**, 3325, 3360), bitter. Aus Cyanoäthylmethylanilin durch Verseifung.

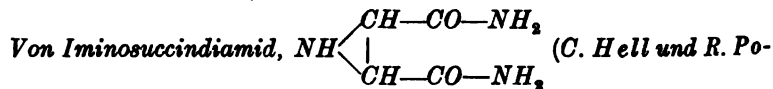


Diglycinimid-chlorhydrat,

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CO—CH}_2\text{—NH}_2 \cdot \text{HCl}$
(P. Bergell, H. **51**, 208; ders. und J. Feigl, H. **54**, 270), rein sauer.

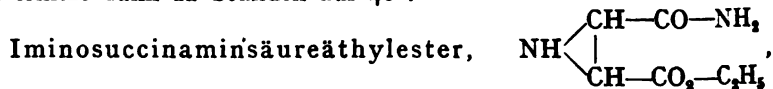
Diglykolamidsäureamid,

$\text{NH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CO—NH}_2$
(W. Heintz, A. **148**, 177), kühlend, etwas ekelregend.

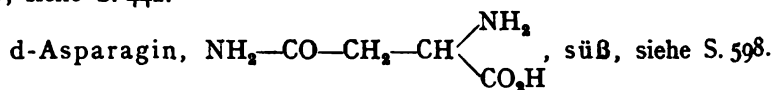


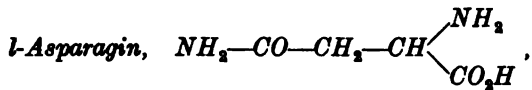
Glycyl-dl-leucinamid-chlorhydrat,

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CO—NH}_2$
(P. Bergell und H. v. Wülfing, H. **65**, 492), bitter. Man schüttelt Chloracetylleucinamid 6 Stunden mit 20 Vol.-T. 25 proz. Ammoniak und erhitzt dann 12 Stunden auf 40°.



süß, siehe S. 441.





S. 599.



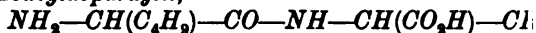
siehe S. 599.

Glycy lasparagin,



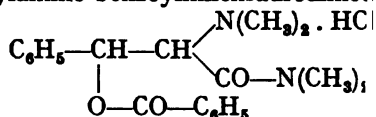
äußerst schwach säuerlich, *nicht süß*, siehe S. 632

Leucylasparagin,



ziemlich indifferent, siehe S. 635.

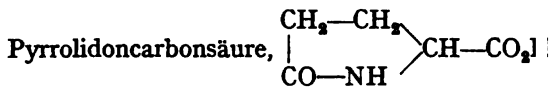
Phenyl dimethylamino-benzoylmilchsäuredimet-



(E. Fourneau, Bl. [4] 1, 549), bitter. Phenyl- wird in Benzinlösung mit Dimethylamin behandelt mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin

8. Ringförmig geschlossene Amide (

a) Monamide ein- und zweibasischer S



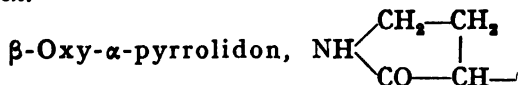
und K. Kautzsch, H. 64, 457), *eigenartig* bitter geschmack. Man erhitzt Glutaminsäure 2—3 St

Von 2-Methylpyrrolidon-2-carbonsäureamid, Ni

CE

1-Äthyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäureamid, C₅H₁₁N

(O. Kühling, B. 23, 708, 710), wird leider der gegeben.



A. Göddertz, B. 43, 3277), schwach süßlich. γ -Amino- α -oxybuttersäure auf 210° oder beha Methylalkohol und Salzsäuregas. Conf. S. 200.

α -Piperidon, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ (C. Schotten, B. 21, 224I),
 schwach, etwas brennend.

δ -Oxy- α -piperidon, $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}-\text{OH}$ (H. Leuchs
 und O. Spletstößer, B. 40, 303), schwach süß. δ -Chlorvalerolacton,

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad | \\ \text{O} \qquad \qquad \text{CO} \end{array}$, wird mit überschüssigem 25proz. Ammoniak
 1 Stunde auf 100° erhitzt. Man dampft zur Trockne, nimmt den Rück-
 stand mit wenig Eitelalkohol auf, entfernt das Chlor mit etwas Silber-
 carbonat usw. conf. S. 200).

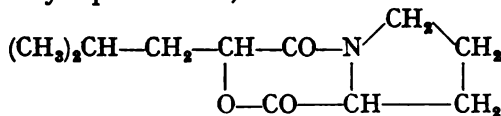
Von dem N-Methylderivat wird kein Geschmack angegeben.

Bis- δ -oxy- α -piperidon- β , β -spiran,
 $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-(\text{OH})\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO} \end{array} \text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ (H. Leuchs und E. Gieseler,
 B. 45, 2119), geschmacklos, (Schmelzp. 260°).

Bis- δ -oxy- α -piperidon- β , β -spirane,
 $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-(\text{OH})\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO} \end{array} \text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ (H. Leuchs und E. Gieseler,
 B. 45, 2119), süß und etwas bitter (Schmelzp. 242°); schwach süß
 und etwas bitter (Schmelzp. 235°). Darstellung durch Amidierung
 von Bis- γ -brommethylbutyrolacton- α , α -spiranen.

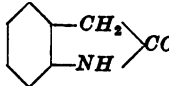
Die drei Verbindungen¹⁾ sind stereoisomer.

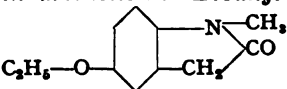
α -Oxycapronyl-l-prolinlacton,



(E. Fischer und G. Reif, A. 363, 132), schwach bitter. Entsteht
 durch Schmelzen von α -Oxyisocapronyl-l-prolinamid.

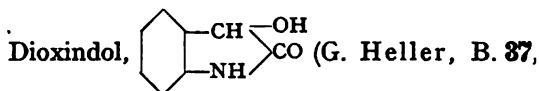
Von der inaktiven Verbindung (E. Fischer und G. Reif, A. 363,
 135; E. Fischer und E. Abderhalden, B. 37, 3075) wird kein Ge-
 schmack angegeben.

* Oxindol,  (Darst. A. Barger und C. A. Knop,
 A. 140, 29), geschmacklos, auch in alkoholischer Lösung.

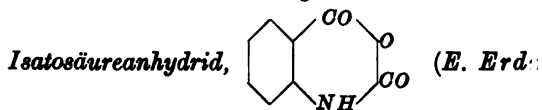
p-Äthoxy-n-methyloxindol,  (O. Hins-

¹⁾ Die Substanzen sind erst während der Korrektur aufgenommen worden.

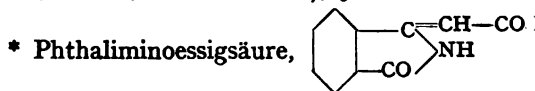
berg, B. 41, 1371), bitter und etwas kratzend. Phenetidin und Glyoxalnatriumbisulfit werden mit 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man krystallisiert in Wasser und versetzt mit überschüssig



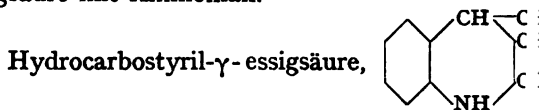
wird in 8 T. Eisessig gelöst und mit Zinkstaub geschüttelt. Von Wasser erhitzt man 2—3 Stunden.



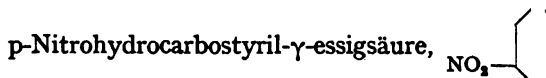
110 577, Kl. 12, 16. Juli 1899), geschmacklos.



und A. Michael, B. 10, 1556). Natriumsalz bitter. Essigsäure mit Ammoniak.



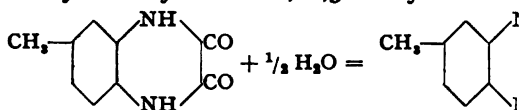
bitter, siehe S. 630.



intensiv bitter, siehe S. 630.

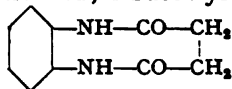
b) Diamide zweibasischer Säure

Oxalyl-o-toluyldiamin, 2,3-Dioxy-6-toluchlorid



charakteristischer, ziemlich anhaftender, bitter. S. 531.

o-Phenylsuccinamid, s-Succinyl-o-phenyl-

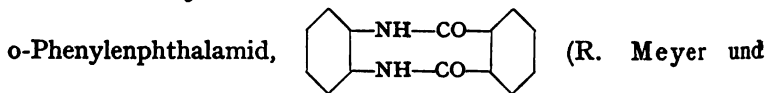


(R. Meyer und J. Maier, A. 327, 29). „Die Amid schmeckt intensiv süß, und zwar viel süßer als das Phenylloxamid ist um so auffallender, als das Phenylloxamid“

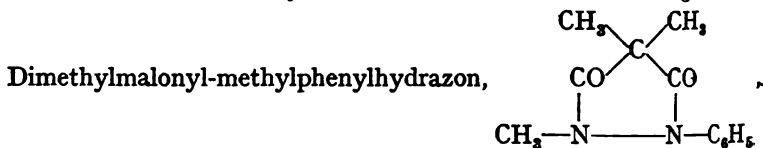
¹⁾ L. c. wird Oxalyl-o-toluyldiamin beschrieben.

schwach bitter. Man stellt aus 10,1 g o-Phenyldiamin-chlorhydrat die Base her und kocht diese mit 10 g Bernsteinsäureanhydrid und viel Alkohol.

Es wäre von Interesse, Hydroxyl-, Äthoxyl-, Nitro- und Amino-derivate des o-Phenylsuccinamids kennen zu lernen.

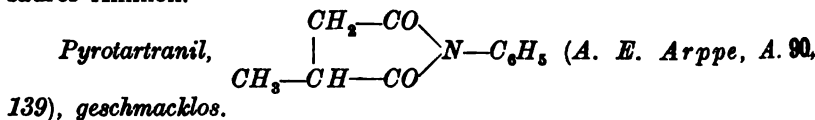
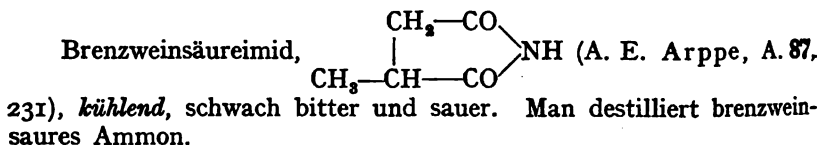


J. Maier, A. 327, 41). „Hinzuzufügen ist, daß der Körper — im Gegensatz zu dem süßschmeckenden o-Phenylsuccinamid — schwach bitteren Geschmack besitzt.“ Man erhitzt molekulare Mengen o-Phenyldiamin und Phthalsäureanhydrid in eitelalkoholischer Lösung.

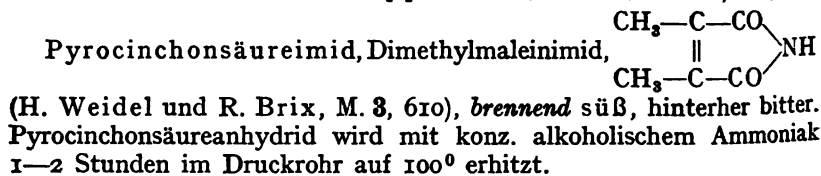
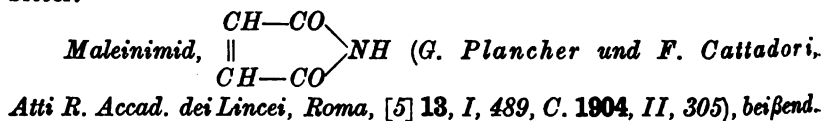


bitter, siehe S. 519.

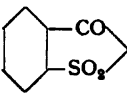
c) Imide zweibasischer Säuren.



Benzylaminosuccin-benzylimid,
 $C_6H_5-CH_2-NH-C_4H_5O_2 = N-CH_2-C_6H_5$
 (W. H. Warren und M. R. Grose, Am. Soc. 34, 1608), ausgesprochen bitter.



Wie man sieht, hat diese und die folgende Verbindung eine gewisse Strukturähnlichkeit mit dem süßschmeckenden

Saccharin  (S. 708). Auff:

die entsprechenden Anhydride der alk (S. 305) süß schmecken.

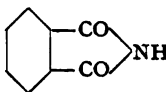
Methyläthylmaleinimid, $\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}- \end{matrix}$

A. 315, 209; B. 33, 3023; derselbe, K. Haas 23). „Der Geschmack der Substanz ist arom

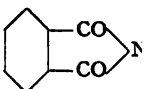
blicke süß, dann intensiv bitter. 1. Hämatins:

Imid der dreibasischen Hämatinsäure, das des Hämatins, wird trocken destilliert. 2. Au dem Anhydrid der Hämatinsäure mit alk 125—130°.

Vom Methylpropylmaleinimid (W. Küss 2470) wird der Geschmack nicht angegeben.

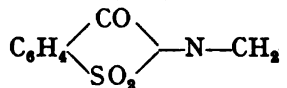
Phthalimid,  (G. Cohn

eigenartig, nicht süß.

N-Oxymethylphthalimid, 

B. 31, 1231), schwach bitter. Man erhitzt Formaldehydlösung 1—2 Stunden auf 100°

Das entsprechende Saccharinder:



(S. 717) ist geschmacklos.

n-Propyldicyanlutaconimid, $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}$

Guareschi, A. 325, 218), stark bitter. ester, n-Butylaldehyd und Ammoniak.

Verf. beschreibt noch zahlreiche Analoga o

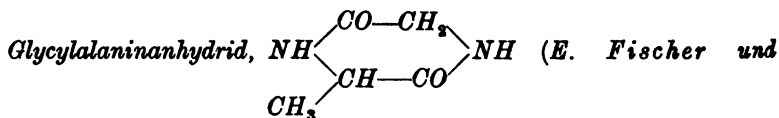
Selensaccharin, Benzoësäure-selenonimi

Lesser und R. Weiß, B. 45, 1840), ganz sc charakteristische Eigenschaft des Geschmack, ist vollständig versch

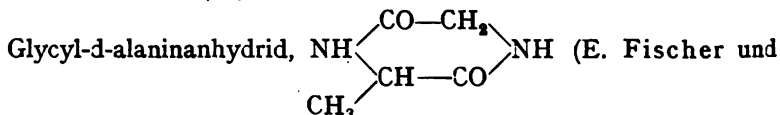
z. B. zwischen athylzweielsäurem und athylselenensäurem Kali Geschmacksanalogie besteht.

d) Diketopiperazine.

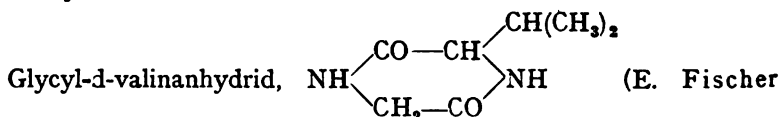
Die Diketopiperazine stellen ringförmig geschlossene Dipeptide dar. α -Aminosäuren verlieren durch einmalige Anhydridbildung beim Übergang in Dipeptide fast regelmäßig ihren Süßgeschmack und werden bitter. Die Wiederholung der Anhydridbildung, die den Ring schließt, führt ausnahmslos zu Bitterstoffen.



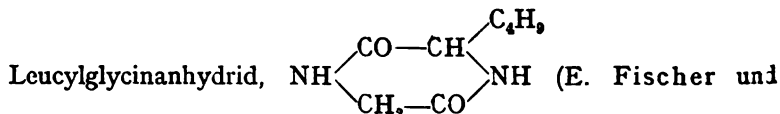
E. Otto, B. 36, 2113), geschmacklos.



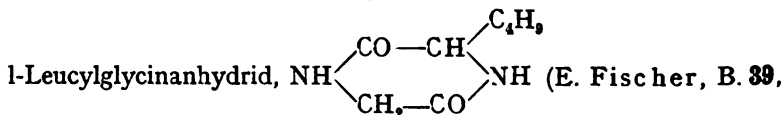
A. Schulze, B. 40, 949; E. Fischer und E. Abderhalden, B. 39, 756), schwach bitter. Aus Glycyl-d-alaninester oder Chloracetyl-d-alaninäthylester mit alkoholischem Ammoniak.



und H. Scheibler, A. 363, 145), bitter. Glycyl-d-valin wird mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert. Der Ester wird mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt.



A. Brunner, A. 340, 143), anfangs geschmacklos, dann intensiv bitterer Nachgeschmack. Man erhitzt Leucylglycin 15 Minuten auf 234–240°.



2913), stark bitter. l-Leucylglycin wird mit Methylalkohol und HCl-gas verestert. Der Ester wird mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt.

dl-N-Methylleucylglycinanhydrid, C₉H₁₉O₂N₂ (E. Fischer und W. Gluud, A. 369, 252), sehr unangenehm bitter. Man erhitzt dl-N-Methylleucylglycin auf 215–220°.

Glycyl-dl-serinanhydrid, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ (E. Fischer

und H. Roesner, A. **375**, 203), ganz schwach bitter und wenig charakteristisch. Glycyl-dl-serinmethylester wird mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt.

Glycylasparaginanhydrid, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ (E.

Fischer und E. Koenigs, B. **37**, 4588), schwach bitter. Man erhitzt Chloracetylasparaginester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° .

l-Prolylglycinanhydrid, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2$ (E. Fischer

und G. Reif, A. **363**, 124), sehr bitter. l-Prolin gibt mit Phosphor-pentachlorid bei Gegenwart von Acetylchlorid salzsaures l-Prolin-chlorid. Dieses wird mit Glykokolläthylester in Chloroformsuspension geschüttelt.

Lactimid, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ (J. Preu, A. **134**, 372), bitter.

Man erhitzt Alanin im Salzsäurestrom auf $180-200^\circ$.

d-Alaninanhydrid, akt. cis-Dimethyldiketopiperazin,

$\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ (E. Fischer, B. **39**, 467), schwach bitter. Aus

d-Alanyl-d-alaninester mit alkoholischem Ammoniak.

Sarkosinanhydrid, $\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$ (J. Traube,

B. **15**, 2112), bitter. Man leitet Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin.

d-Alanyl-d-valinanhydrid, $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ (E. Fischer und

261), bitter, siehe S. 660.

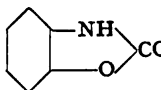
Chininkohlensäureanilid, $C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Chininkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$
geschmacklos, siehe S. 513.

Cinchonidinkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{19}H_{21}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$,
geschmacklos, siehe S. 515.

* o-Oxycarbanil,  (Darst. R. Jacoby, J. pr. N. F. **37**,

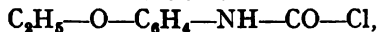
29), sehr schwach bitter, *fast geschmacklos*.

Zu den Urethanen gehören schließlich auch die beiden schon auf S. 668, 669 beschriebenen Urethanotolyloxamsäuren und der Dicarboxäthylharnstoff (S. 698).!

Harnstoffe.

Die Harnstoffe, zu denen auch die Semicarbazide, Allophansäureäther usw. gehören, enthalten mehrere physiologisch interessante Geschmacksstoffe. Der wichtigste ist das Sucrol (Dulcin), der p-Äthoxyphenylharnstoff, welcher eine Zeitlang im Handel war, aber das Saccharin wegen seiner geringeren Intensität nicht zu verdrängen vermochte.

Zur Darstellung der Harnstoffe genügt fast stets die älteste Methode, nämlich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf ein Salz, meist das Sulfat, einer Base. Man dampft die vereinten Lösungen zur Trockne und kann dann den Harnstoff, wenn er in Wasser leicht löslich ist, durch Extraktion mit Alkohol, sonst durch Wasser von dem anorganischen Salz trennen. Die Entdeckung des Sucrols zeitigte eine ganze Reihe anderer Darstellungsmethoden, die später im Anhang (S. 820) genauer betrachtet werden sollen. Sehr elegant ist ein Verfahren, das auf der Einwirkung von Phenetidinchlorhydrat auf Harnstoff beruht. Man kocht einige Zeit mit Wasser und erhält in glatter Umsetzung Sucrol. Leitet man Phosgen in eine Benzollösung von Phenetidinchlorhydrat ein, so bildet sich dessen Carbonsäurechlorid



das in Lösung bleibt, während sich Phenetidinchlorhydrat ausscheidet. Durch Behandlung der Lösung mit Ammoniak entsteht der Süßstoff.

Bislang sind folgende süßschmeckende Harnstoffe bekannt. Der Geschmack vieler ist von mir zuerst beobachtet worden:

a-Dimethylharnstoff, siehe S. 688.

a-Diäthylharnstoff, siehe S. 688.

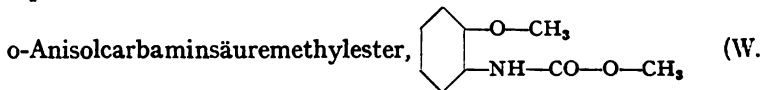
p-Tolylharnstoff, siehe S. 689.

o-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 689.

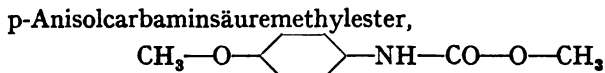
m-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 690.

11, 10/4, W. Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54, Daist. Th. Wilm und G. Wischin, A. **147**, 157), kaum merklich, später brennend nelkenartig (H.); bitter (St.). Aus Anilin und Chlorkohlensäureäther.

Phenylcarbaminsäureisopropylester, $C_6H_5-NH-CO-O-C_3H_7$, (M. Spica und G. De Varda, G. **17**, 167), ätzend, stechend.



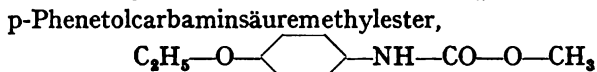
Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), bitter.



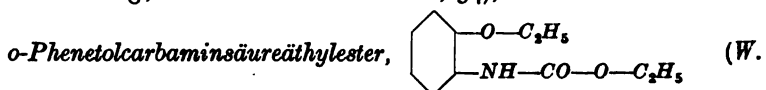
(W. Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), bitter.



(W. Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), bitter.



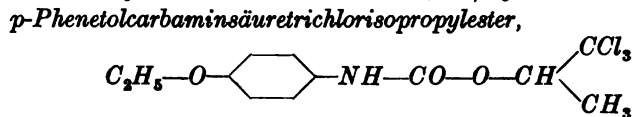
(W. Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), bitter.



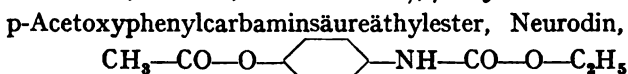
Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), geschmacklos.



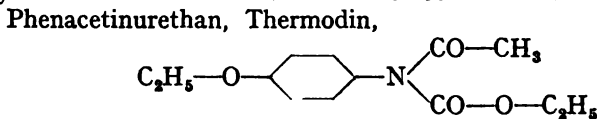
(W. Sternberg, Riedels Berichte **1905**, 54), geschmacklos.



(Verein. Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 225 712, Kl. 12 o, 27. Juni 1908), fast geschmacklos.



(W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl. **1905**, 261; E. Merck, Darmstadt, D.R.P. 69 328, Kl. 12, 12. November 1892), bitter. *p*-Oxyphenylurethan wird mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler oder unter Druck erhitzt.



261), bitter, siehe S. 660.

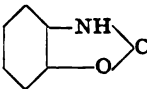
Chininkohlensäureanilid, $C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Chininkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Cinchonidinkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{19}H_{21}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 515.

* o-Oxycarbanil,  (Darst. R. Jacoby, J. pr. N.F. 37,

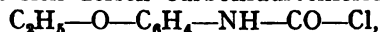
29), sehr schwach bitter, fast geschmacklos.

Zu den Urethanen gehören schließlich auch die beiden schon auf S. 668, 669 beschriebenen Urethanotolyloxamsäuren und der Dicarboxäthylharnstoff (S. 698).!

Harnstoffe.

Die Harnstoffe, zu denen auch die Semicarbazide, Allophansäureäther usw. gehören, enthalten mehrere physiologisch interessante Geschmacksstoffe. Der wichtigste ist das Sucrol (Dulcin), der p-Äthoxyphenylharnstoff, welcher eine Zeitlang im Handel war, aber das Saccharin wegen seiner geringeren Intensität nicht zu verdrängen vermochte.

Zur Darstellung der Harnstoffe genügt fast stets die älteste Methode, nämlich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf ein Salz, meist das Sulfat, einer Base. Man dampft die vereinten Lösungen zur Trockne und kann dann den Harnstoff, wenn er in Wasser leicht löslich ist, durch Extraktion mit Alkohol, sonst durch Wasser von dem anorganischen Salz trennen. Die Entdeckung des Sucrols zeitigte eine ganze Reihe anderer Darstellungsmethoden, die später im Anhang (S. 820) genauer betrachtet werden sollen. Sehr elegant ist ein Verfahren, das auf der Einwirkung von Phenetidinchlorhydrat auf Harnstoff beruht. Man kocht einige Zeit mit Wasser und erhält in glatter Umsetzung Sucrol. Leitet man Phosgen in eine Benzollösung von Phenetidin ein, so bildet sich dessen Carbonsäurechlorid



das in Lösung bleibt, während sich Phenetidinchlorhydrat ausscheidet. Durch Behandlung der Lösung mit Ammoniak entsteht der Süßstoff.

Bislang sind folgende süßschmeckende Harnstoffe bekannt. Der Geschmack vieler ist von mir zuerst beobachtet worden:

a-Dimethylharnstoff, siehe S. 688.

a-Diäthylharnstoff, siehe S. 688.

p-Tolylharnstoff, siehe S. 689.

o-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 689.

m-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 690.

26r), bitter, siehe S. 660.

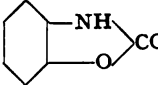
Chininkohlensäureanilid, $C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Chininkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Cinchonidinkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{19}H_{21}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 515.

* o-Oxycarbanil,  (Darst. R. Jacoby, J. pr. N. F. 37,

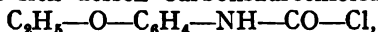
29), sehr schwach bitter, fast geschmacklos.

Zu den Urethanen gehören schließlich auch die beiden schon auf S. 668, 669 beschriebenen Urethanotolyloxamsäuren und der Dicarboxäthylharnstoff (S. 698).!

Harnstoffe.

Die Harnstoffe, zu denen auch die Semicarbazide, Allophansäureäther usw. gehören, enthalten mehrere physiologisch interessante Geschmacksstoffe. Der wichtigste ist das Sucrol (Dulcin), der p-Äthoxyphenylharnstoff, welcher eine Zeitlang im Handel war, aber das Saccharin wegen seiner geringeren Intensität nicht zu verdrängen vermochte.

Zur Darstellung der Harnstoffe genügt fast stets die älteste Methode, nämlich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf ein Salz, meist das Sulfat, einer Base. Man dampft die vereinten Lösungen zur Trockne und kann dann den Harnstoff, wenn er in Wasser leicht löslich ist, durch Extraktion mit Alkohol, sonst durch Wasser von dem anorganischen Salz trennen. Die Entdeckung des Sucrols zeitigte eine ganze Reihe anderer Darstellungsmethoden, die später im Anhang (S. 820) genauer betrachtet werden sollen. Sehr elegant ist ein Verfahren, das auf der Einwirkung von Phenetidinchlorhydrat auf Harnstoff beruht. Man kocht einige Zeit mit Wasser und erhält in glatter Umsetzung Sucrol. Leitet man Phosgen in eine Benzollösung von Phenetidin ein, so bildet sich dessen Carbonsäurechlorid



das in Lösung bleibt, während sich Phenetidinchlorhydrat ausscheidet. Durch Behandlung der Lösung mit Ammoniak entsteht der Süßstoff.

Bislang sind folgende süßschmeckende Harnstoffe bekannt. Der Geschmack vieler ist von mir zuerst beobachtet worden:

a-Dimethylharnstoff, siehe S. 688.

a-Diäthylharnstoff, siehe S. 688.

p-Tolylharnstoff, siehe S. 689.

o-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 689.

m-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 690.

Urethane gewinnt man
äther auf Amine. Man muß
Zwecks Ausnutzung der Basen
usw. zu arbeiten.

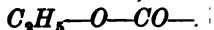
Urethane schmecken bit

Eine Klasse für sich bilden
harnstoff (S. 698).

Allophansäureester siehe
Carbaminsäuremethylester
Riedels Berichte **1905**, 54)

Urethan, Carbaminsäure
Bachem, unsere Schlafmittel
S. 55; Darst. J. Dumas, Ann.
und Chlorameisensäureester

Methyldiurethan,



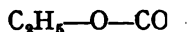
(M. Conrad und K. Hock,

Äthylidendiurethan,



(M. Nencki, B **7**, 160), ge-

Anhydroformaldehyd



(M. Conrad und K. Hock,

Man kocht Urethan mit F

Carbaminsäureisopropyl-

und G. De Varda, G. **17**,

Methylpropylcarbinol

(C. Bachem, Schlafmittel

Physiol., Phys. Abt., Spl., **1**

Carbaminsäureamylester

(S. Rabow, Ch. Z. **36**, 190

1911, 234), angenehm.

Isoamylcarbaminsäure

(E. Custer, B. **12**, 1329),

äther in ätherischer Lösung

Piperonal-bis-urethan

(G. Bianchi, G. **43**, I, 2

(W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 261), bitter, siehe S. 660.

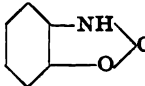
Chininkohlensäureanilid, $C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Chininkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{20}H_{23}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 513.

Cinchonidinkohlensäure-p-phenetidid,

$C_{19}H_{21}ON_2-O-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$, geschmacklos, siehe S. 515.

* o-Oxycarbanil,  (Darst. R. Jacoby, J. pr. N. F. 37,

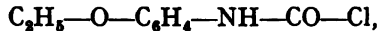
29), sehr schwach bitter, fast geschmacklos.

Zu den Urethanen gehören schließlich auch die beiden schon auf S. 668, 669 beschriebenen Urethanotolyloxamsäuren und der Dicarboxäthylharnstoff (S. 698).¹

Harnstoffe.

Die Harnstoffe, zu denen auch die Semicarbazide, Allophansäureäther usw. gehören, enthalten mehrere physiologisch interessante Geschmacksstoffe. Der wichtigste ist das Sucrol (Dulcin), der p-Äthoxyphenylharnstoff, welcher eine Zeitlang im Handel war, aber das Saccharin wegen seiner geringeren Intensität nicht zu verdrängen vermochte.

Zur Darstellung der Harnstoffe genügt fast stets die älteste Methode, nämlich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf ein Salz, meist das Sulfat, einer Base. Man dampft die vereinten Lösungen zur Trockne und kann dann den Harnstoff, wenn er in Wasser leicht löslich ist, durch Extraktion mit Alkohol, sonst durch Wasser von dem anorganischen Salz trennen. Die Entdeckung des Sucrols zeitigte eine ganze Reihe anderer Darstellungsmethoden, die später im Anhang (S. 820) genauer betrachtet werden sollen. Sehr elegant ist ein Verfahren, das auf der Einwirkung von Phenetidinchlorhydrat auf Harnstoff beruht. Man kocht einige Zeit mit Wasser und erhält in glatter Umsetzung Sucrol. Leitet man Phosgen in eine Benzollösung von Phenetidin ein, so bildet sich dessen Carbonsäurechlorid



das in Lösung bleibt, während sich Phenetidinchlorhydrat ausscheidet. Durch Behandlung der Lösung mit Ammoniak entsteht der Süßstoff.

Bislang sind folgende süßschmeckende Harnstoffe bekannt. Der Geschmack vieler ist von mir zuerst beobachtet worden:

a-Dimethylharnstoff, siehe S. 688.

a-Diäthylharnstoff, siehe S. 688.

p-Tolylharnstoff, siehe S. 689.

o-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 689.

m-Oxyphenylharnstoff, siehe S. 690.

p-Anisocarbamid, siehe S. 691.

p-Phenetolcarbamid, siehe S. 691.

Amino-p-anisolcarbamid, siehe S. 692.

Amino-p-phenetolcarbamid, siehe S. 692.

m-Uramido-p-kresoläthyläther, siehe S. 692.

m-Oxyphenyl-p-phenethylharnstoff, siehe S. 692.

Dicarboxäthylharnstoff, siehe S. 698.

β -Carbamidoglycylglycinamid, siehe S. 699.

Phthalursäures Natrium, siehe S. 699.

Alloxansäure, siehe S. 688.

Hydantoin, siehe S. 699.

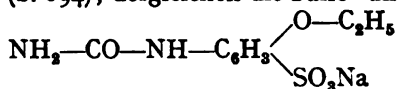
Nitropyruvinureid, siehe S. 700.

μ -Methyl- β -oxythiazol- α -carbonsäureacetylureid, siehe S. 701.

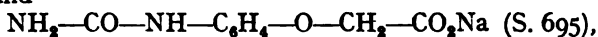
Allokaffursäure, siehe S. 700.

Von dialkylierten Harnstoffen schmecken nur die asymmetrischen Verbindungen süß (a-Dimethyl- und Diäthylharnstoff sowie Allokaffursäure). s-Dimethylharnstoff schmeckt bitter. Bei weitem die meisten aliphatischen Harnstoffe sind ohne charakteristischen Geschmack.

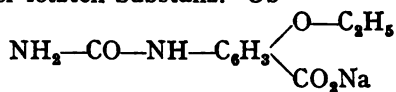
Die aus 6 Gliedern bestehende Sucrolofamilie lenkt am meisten die Aufmerksamkeit auf sich. Sie hat eine Anzahl von Untersuchungen über die Frage veranlaßt, wann Harnstoffe der Phenoläther süß schmecken. o-Anisyl- und Phenethylharnstoff schmecken im Gegensatz zu den p-Verbindungen nicht süß. Die m-Reihe ist noch nicht untersucht worden. Kernhomologe des Dulcins schmecken nicht süß. Auch der Ersatz des Methyls (Äthyls) durch andere Alkyle vernichtet den Süßgeschmack (L. Spiegel, N. Munblit und H. Kaufmann, B. 39, 3240). Di-p-anisyl- und -phenethylharnstoff $\text{NH}(\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR})_2$ sind geschmacklos (S. 694); desgleichen die Sulfo- und Carboxylderivate



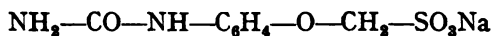
(S. 695) und



sowie der Ester der letzten Substanz. Ob



und



sowie $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ süß schmecken, ist noch nicht untersucht worden. Wie man sieht, ist fast jede Veränderung, die man mit dem Molekül des Dulcins vornimmt, von einer Vernichtung des Süßgeschmacks begleitet. Nur die Aminogruppe führt beim Eintritt in den Benzolkern keine Geschmackszerstörung herbei. Ganz analog bewahren ja auch

Geschmack ihrer Ausgangskörper (ebd. S. 1077).
 In der Phenetidgruppe ist Süßgeschmack selten. Außer den schon angeführten Substanzen schmecken süß: m-Oxyphenyl-p-phenethylharnstoff (S. 692), Methylformylphenetidid (S. 660) und p-phenethylaminomethylsulfonsaures Natrium (S. 641; cf. S. 691).

Die übrigen Süßstoffe der Harnstoffgruppe nehmen eine isolierte Stellung ein. Das μ -Methyl- β -oxythiazol- α -carbonsäureacetylureid (S. 701) könnte zu Untersuchungen über den Geschmack von Thiazolverbindungen anregen. Wir erinnern daran, daß eine ganze Anzahl von Estern der Thiazolgruppe süß schmecken, nämlich der 4-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester und der 2-Chlor(brom, jod)-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester (S. 460).

Homologie des Geschmacks:

a-Dimethyl- und Diäthylharnstoff: süß,
 p-Anisol- und p-Phenetolharnstoff: süß,
 Amino-p-anisol- und Amino-p-phenetolharnstoff: süß,
 Diäthyl- und Dipropylbarbitursäure: bitter,
 Methyl- und Äthylbarbitursäure: sauer.

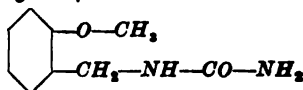
Analogie des Geschmacks:

p-Anisyl- und Amino-p-anisylharnstoff: süß,
 p-Phenetyl- und Amino-p-phenethylharnstoff: süß,
 α -Brom- und α -Jodisovalerylharnstoff: bitter.

Geschmack isomerer Verbindungen:

s-Dimethylharnstoff: bitter, a-Dimethylharnstoff: süß, siehe S. 688;
 o-Tolyharnstoff: geschmacklos, m-Tolyharnstoff: etwas bitter,
 p-Tolyharnstoff: süß, siehe S. 689;
 o-Anisyl- und o-Phenethylharnstoff: geschmacklos, p-Anisyl- und p-Phenethylharnstoff: süß, siehe S. 691;
 o-Tolylsemicarbazid: bitter, m-Tolylsemicarbazid: geschmacklos, siehe S. 696, 697.

Von zahlreichen interessierenden Harnstoffen fehlen Geschmacksangaben, z. B. von o-Methoxybenzylharnstoff,



(H. Goldschmidt und H. W. Ernst, B. 23, 2743), von o-Oxybenzyl-

harnstoff (l. c. S. 2745).

1. Aliphatische Harnstoffe.

Harnstoff, Carbamid, $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$ (W. Sternberg, Ztschr. f. Psychol. und Physiol. d. Sinnesorg. 1905, 276), bitter, kühlend. Man dampft äquivalente Mengen Kaliumcyanat und Ammonsulfatlösung zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Alkohol.

A. Biltz, P. C. H. **53**, 245), *kühlend*, etwas bitter, an *Bromkalium* *erinnernd*.

s-Dimethylharnstoff, $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—CH}_3$ (W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys., Abt. Spl. **1905**, 262; A. P. N. Franchimont, R. **3**, 222), deutlich bitter. Aus Methylamin und Methylisocyanat; aus Methylcarbonimid und kaltem Wasser.

a-Dimethylharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CO—N(CH}_3)_2$ (A. P. N. Franchimont, B. **16**, 2674; R. **3**, 223), sehr süß. Aus Dimethylamin-sulfat und Kaliumcyanat in bekannter Weise.

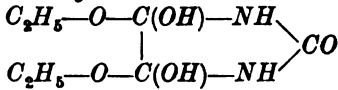
a-Diäthylharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CO—N(C}_2\text{H}_5)_2$ (A. P. N. Franchimont, B. **16**, 2675; R. **2**, 122; J. Volhard, A. **119**, 360), süß. Aus Diäthylamin-sulfat und Kaliumcyanat.

Äthylendiharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CO—NH}_2$ (J. Volhard, A. **119**, 349), *geschmacklos*.

Tetraisoamylharnstoff, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N—CO—N(C}_5\text{H}_{11})_2$ (E. Custer, B. **12**, 1332), bitter. Aus Diisoamylamin und Chlorameisensäureäther in ätherischer Lösung.

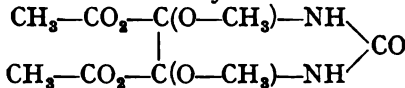
Alloxansäure, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—CO}_2\text{H}$ (A. Schlieper, A. **55**, 264), *scharf*, sehr sauer, hintennach etwas süßlich. Kaliumsalz: bitter. Alloxan wird mit Barytwasser gefällt. Das Baryumsalz wird mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure zerlegt. Man läßt einige Stunden in der Wärme stehen, fällt den Baryt genau aus und dunstet das Filtrat bei 30—40° ein.

Dioxybernsteinsäureäthylester-monoureid,



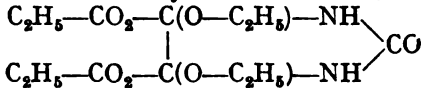
(H. Geisenheimer und R. Anschütz, A. **306**, 43), *indifferent*.

Dimethoxybernsteinsäuremethylester-monoureid,

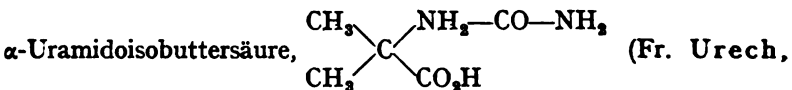


(H. Geisenheimer und R. Anschütz, A. **306**, 66), bitter.

Diäthoxybernsteinsäureäthylester-monoureid,



(H. Geisenheimer und R. Anschütz, A. **306**, 50), *ungemein bitter*. Man läßt auf ein Gemisch von Harnstoff und Dioxyweinsäureester in alkoholischer Lösung Salzsäuregas einwirken.

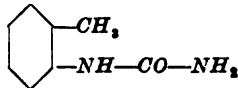


Methylharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CH}_3$,Äthylharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—C}_2\text{H}_5$,s-Diäthylharnstoff, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_2\text{H}_5$,Trimethylharnstoff, $(\text{CH}_3)_2\text{N—CO—NH—CH}_3$,Tetramethylharnstoff, $(\text{CH}_3)_2\text{N—CO—N}(\text{CH}_3)_2$,Triäthylharnstoff, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—CO—NH—C}_2\text{H}_5$,Tetraäthylharnstoff, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—CO—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,ab-Methyläthylharnstoff, $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_2\text{H}_5$,Propylharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH—CO—NH}_2$,aa-Dipropylharnstoff, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N—CO—NH}_2$,ab-Dipropylharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH—CO—NH—C}_3\text{H}_7$,aa-Diisopropylharnstoff, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N—CO—NH}_2$,2,2-Dimethopropylharnstoff, $(\text{CH}_3)_2\text{C—CH}_2\text{—NH—CO—NH}_2$

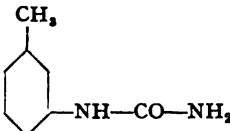
(W. Sternberg, *Ztschr. f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane* 1905, 288, 289), sämtlich geschmacklos.

2. Aromatische Harnstoffe.

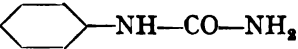
Phenylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—NH}_2$ (W. Sternberg, *Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., Spl.* 1905, 262; *Darst. W. Weith*, B. 9, 821), bitter. Man mischt Lösungen äquivalenter Mengen Kaliumcyanat und Anilin-chlorhydrat usw.

* o-Tolylharnstoff,  (Darst. J. Cosack,

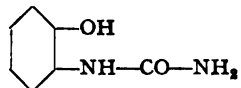
B. 13, 1089), geschmacklos.

* m-Tolylharnstoff,  (Darst. J. Cosack,

B. 12, 1450), etwas bitter. Aus m-Toluidin-chlorhydrat und Kaliumcyanat.

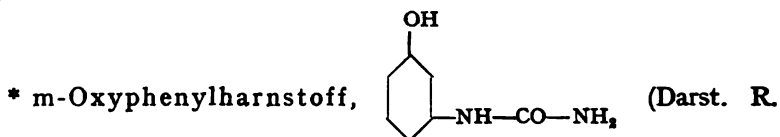
p-Tolylharnstoff, $\text{CH}_3\text{—}$  —NH—CO—NH_2 (E. Sell, A. 126, 157). Die Lösungen schmecken süßlich. Zur heißen wässrigen Lösung von p-Toluidin-sulfat setzt man eine frischbereitete Lösung von Kaliumcyanat.

* Diäthyl-diphenylharnstoff, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N—CO—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Darst. W. Michler, B. 9, 711), bitter. Aus Diphenylharnstoffchlorid und Diäthylamin.

* o-Oxyphenylharnstoff,  (Darst. F.

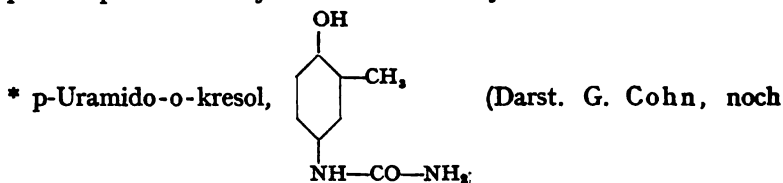
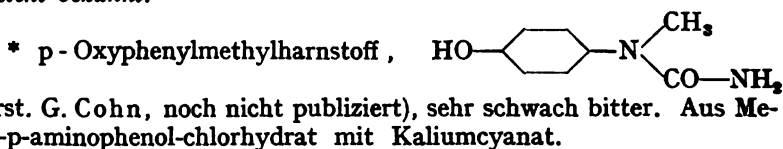
Kalckhoff, B. 16, 374), stark süß. Man erhitzt 3 T. o-Aminophenol-

bis eine Probe beim Erhitzen erstarrt. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht.

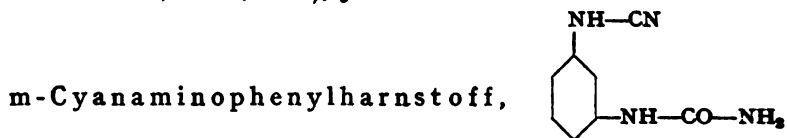
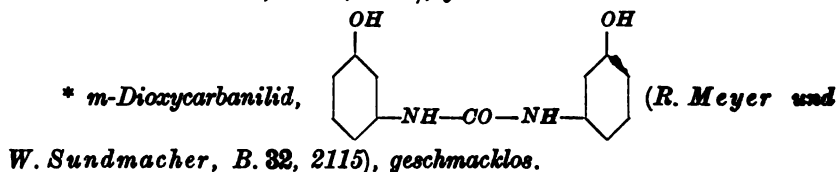
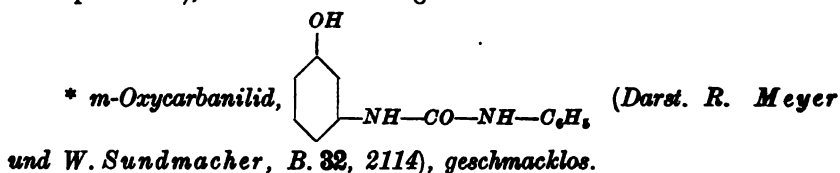


Meyer und W. Sundmacher, B. 32, 2114), stark süß, etwas brennend. Man mischt die Lösungen von 7 g m-Aminophenol-chlorhydrat und 4 T. Kaliumcyanat. Der Harnstoff wird aus Wasser umkrystallisiert.

Der Geschmack von p-Oxyphenylharnstoff (F. Kalkhoff, B. 16, 376) ist nicht bekannt.



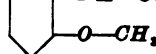
nicht publiziert), bitter. Darstellung in bekannter Weise.



(P. Pierron, A. ch. [8] 15, 210), ausgesprochen süß. Man behandelt m-Aminophenylharnstoff bei Gegenwart von Wasser und Natriumbicarbonat mit Bromcyan.

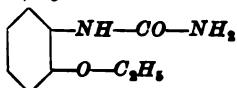
Der Geschmack der isomeren p-Verbindung ist nicht bekannt.

o-Anisylharnstoff, *o*-Methoxyphenylharnstoff,



(W. Sternberg, *Ztschr. f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane* 1905, 303; A. Mülhåuser, A. 207, 244), geschmacklos.

o-Äthoxyphenylharnstoff,

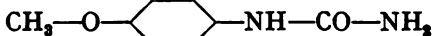


(W. Sternberg,

Ztschr. f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane 1905, 303), geschmacklos.

Der Geschmack vom *m*-Äthoxyphenylharnstoff (P. Pierron, A. ch. [8] 15, 168) ist nicht angegeben.

p-Anisolcarbamid, *p*-Methoxyphenylharnstoff,



(J. Berlinerblau, Sosnowice, D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891), sehr süß. Aus *p*-Anisidin-chlorhydrat und Kaliumcyanat.

p-Phenetolcarbamid, *p*-Äthoxyphenylharnstoff, Dulcin, Sucrol,

C_2H_5-O- (J. Berlinerblau, J. pr. N.F. 30, 103; D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891), sehr süß. Aus Phenetidinchlorhydrat und Kaliumcyanat. Phenetidylkohensäurechlorid wird mit Ammoniak behandelt. Man kocht Phenetidinchlorhydrat mit Harnstoff und Wasser usw. (siehe Anhang S. 821).

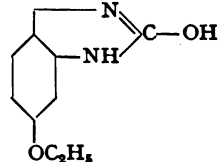
Von den zahlreichen Derivaten des Anisidins und Phenetidins schmecken nur wenige süß, nämlich *p*-Anisol- und *p*-Phenetolcarbamid und ihre Aminoderivate, ferner *m*-Oxyphenyl-*p*-phenetylharnstoff (S. 692) und *p*-äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Natrium (S. 641). Geschmacklos bzw. nicht süß sind: *p*-Phenetyloxaminsäureester, *p*-Phenetyloxamid, *p*-Phenetylsemicarbazid, Dianisyl- und Diphenetylcarbamid, Agarizinsäuremonophenetidid, *p*-Äthoxyphenylharnstoff, dulcinsulfonsaures Natrium, *p*-Uramidophenoxyessigsäure. Salzig-säuerlich schmeckt Pyrantin „leicht löslich“. Alle übrigen Mitglieder der Familie schmecken bitter: *p*-Äthoxyphenylthiocarbamid, Phenacetin, Lactophenin, Thermodin, Methacetin, *p*-Acetanisidid, *n*-Äthylsulfon-*p*-phenetidid, *p*-Phenetylallylthioharnstoff, Phenetylbiguanid, Di-*p*-phenetylbiguanid, Di-*p*-anisylguanidin, Dithioanislthioharnstoff, α -Pyridyl-*p*-anisidid, di-*p*-phenetylharnstoff-sulfonsaures Natrium, salicylphenetididglykolsaures Natrium, Oxal-*p*-anisidid-di-*o*-sulfonsäure.

Auffallen könnte der Geschmacksangel des Methylene-

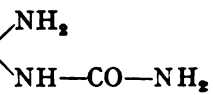


nylenharnstoffes  , weil diese Substanzen, rein

formell betrachtet, mit dem Dulcin etwas verwandt sind. Doch ist einerseits der Geschmack in geeigneter Lösung noch nicht untersucht worden. Andererseits kommt der letztgenannten Substanz vielleicht

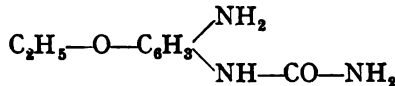
die Formel  oder eine ähnliche zu. Dann fielen die Ana-

logie mit dem Sucrol weg, und die Verbindung müßte als Benzimidazol-abkömmling bitter schmecken.

Amino-p-anisolcarbamid, $\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 

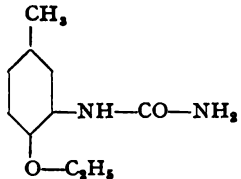
(J. Berlinerblau, Sosnowice, D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891), süß. p-Anisolcarbamid wird nitriert, die Nitroverbindung reduziert.

Amino-p phenetolcarbamid,



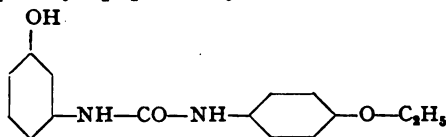
(J. Berlinerblau, Sosnowice, D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891), süß. p-Phenetolcarbamid wird nitriert, die Nitroverbindung reduziert.

* m-Uramido-p-kresoläthyläther, p-Methyl-o-äthoxyphenylharnstoff,

nylharnstoff,  (Darst. G. Cohn, noch nicht pub-

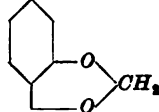
liziert), sehr schwach süß. Aus dem Chlorhydrat der entsprechenden Base mit Kaliumcyanat.

* m-Oxyphenyl-p-phenethylharnstoff,



(G. Cohn, noch nicht publiziert), deutlich süß. Man erhitzt m-Oxyphenylharnstoff mit Phenetidin.

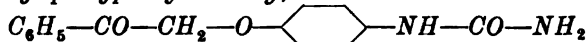
* *Methylenedioxyphenylharnstoff*,



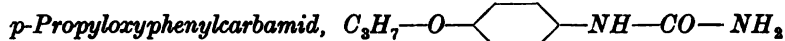
(Darst. G. Cohn,

noch nicht publiziert), geschmacklos.

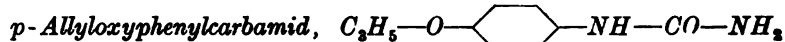
Phenacyl-p-oxyphenylharnstoff,



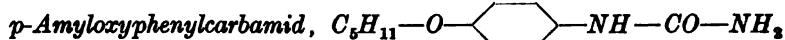
(G. Vignolo, R. Accad. d. Lincei [5] 6, I, 124), geschmacklos.



(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1939),



(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1941),

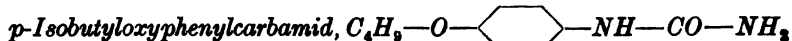


(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1943),

p-Benzylloxyphenylcarbamid,

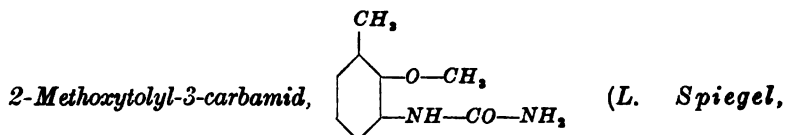


(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1945),

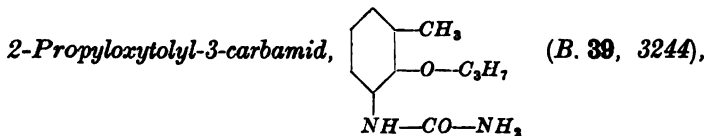
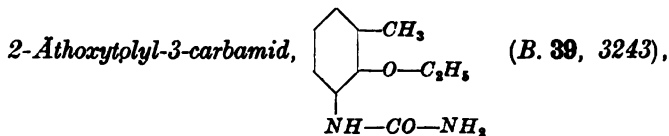


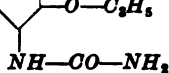
(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1946).

„Die Harnstoffderivate zeigten durchgehend nicht den süßen Geschmack, welcher den *p*-Phenetol- und den *p*-Anisolharnstoff auszeichnet.“
Darstellung durch Erhitzen des Chlorhydrats der betreffenden Base mit Harnstoff auf kochendem Wasserbade.

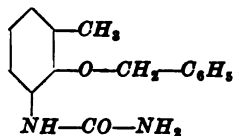


N. Munblit und H. Kaufmann, B. 39, 3241).



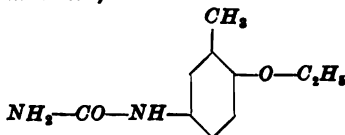


2-Benzoyloxytolyl-3-carbamid,



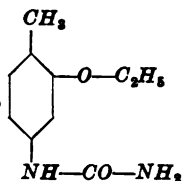
(B. 39, 3247),

2-Äthoxytolyl-5-carbamid,



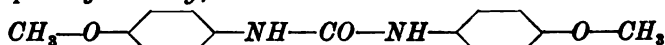
(B. 39, 3247),

2-Äthoxytolyl-4-carbamid,



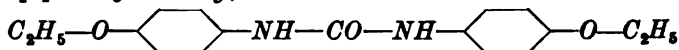
(B. 39, 3247), alle nicht süß.

Di-p-anisylharnstoff,



(W. Sternberg, Ztschr. f. Physiol. und Psychol. der Sinnesorg. 1905, 290), wohl nicht süß.

Di-p-phenethylharnstoff,



(Schmidt, II, 1078), geschmacklos.

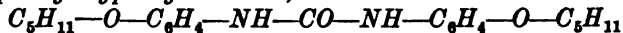
Di-p-propyloxyphenylcarbamid,



Di-p-allyloxyphenylcarbamid,

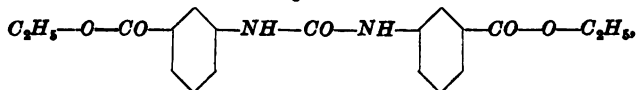


Di-p-amyloxyphenylcarbamid,



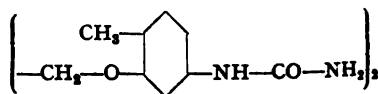
(L. Spiegel und S. Sabbath, B. 34, 1939, 1941, 1943), nicht süß.

m-Carbodibenzamsäurediäthylester,

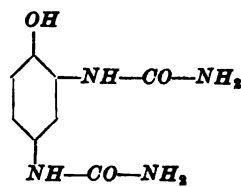


geschmacklos, siehe S. 452.

2-Äthylendioxytolyl-4-carbamid,



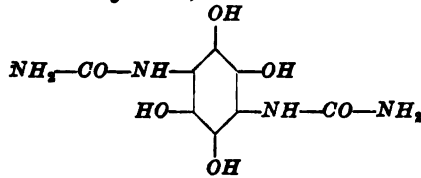
* 1,2,4-Diuramidophenol,



(G. Cohn, noch

nicht publiziert), geschmacklos.

* 3,6-Diuramidotetroxybenzol,



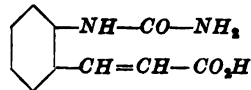
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

p-Uramidophenoxyessigsäure, p-Phenoxylessigsäurecarbamid,



(C. C. Howard, B. 30, 547). „Wider Erwarten erwies sie sich indessen nicht süß, sondern zeigte nur einen ihrer chemischen Natur entsprechenden, schwach sauren Geschmack.“

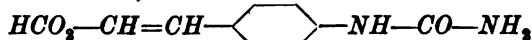
o-Uramidozimtsäure,



(Fr. W. Rothschild,

B. 23, 3341), geschmacklos.

p-Uramidozimtsäure,

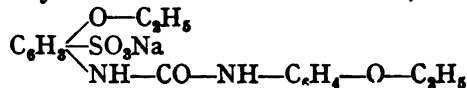


(Fr. W. Rothschild, B. 23, 3346), geschmacklos.

Dulcinsulfonsaures Natrium, $C_6H_5 \begin{cases} NH-CO-NH_2 \\ O-C_2H_5 \\ SO_3Na \end{cases}$ (G. Cohn, A.

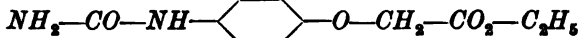
309, 237), nicht süß.

* Di-p-phenethylharnstoffsulfonsaures Natrium,



(G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter. Man sulfuriert Di-p-phenethylcarbamid.

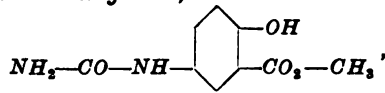
p-Uramidophenoxyessigäther,



(C. C. Howard, B. 30, 548), nicht süß, siehe S. 452.

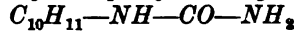
geschmacklos, S. 452.

Uramidosalicylsäuremethylester,



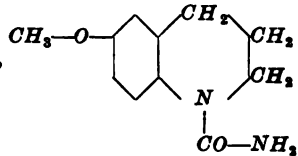
geschmacklos, S. 452).

* α - und β -Tetrahydronaphthylharnstoff,



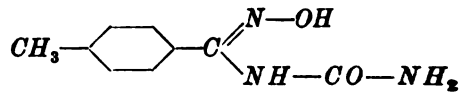
(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* Thiazolcarbamid, $\begin{matrix} \text{CH-S} \\ || \\ \text{CH-N} \end{matrix} \text{C-NH-CO-NH}_2$ (G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

* Thallinharnstoff,  (S. Fränkel, *Arznei-*

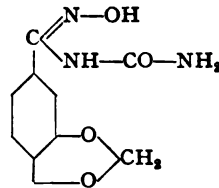
mittelsynthese 1912, 219), geschmacklos.

* *p*-Tolenyluramidoxim,



(Darst. L. H. Schubart, B. 22, 2435), geschmacklos.

* Piperonyluramidoxim,



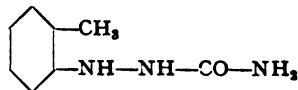
(Darst. G. Cohn,

noch nicht publiziert), schwach bitter. Aus Piperonyluramidoxim mit Kaliumcyanat.

Semicarbazide.

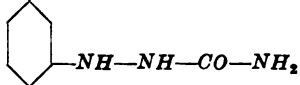
Die Semicarbazide entstehen durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinsalze. Sofern sie Geschmack haben, ist dieser bitter. Nur das 4-Dimethylaminobenzal-semicarbazid schmeckt salzig.

o-Tolylsemicarbazid,



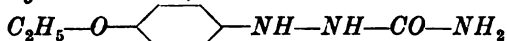
(Farbenfabriken

vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 157 572, Kl. 120, 9. Dezember 1903), intensiv bitter. Aus *o*-Tolylhydrazin und Kaliumcyanat.

m-Tolylsemicarbazid,  (Farbenfabriken

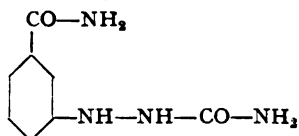
vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 157 572, Kl. 12 o, 9. Dezember 1903), fast geschmacklos.

* *p*-Phenetylsemicarbazid,



(G. Cohn, noch nicht publiziert), geschmacklos.

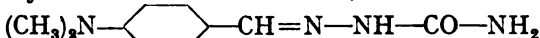
m-Benzamidosemicarbazid,



(J.D. Riedels Mentor 1904, 104; Darst. A. Lumière, L. Lumière und J. Chevrottier, C. r. 135, 187), bitterlich.

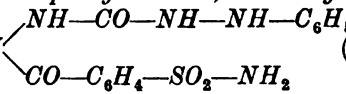
Die Autoren erwähnen zahlreiche Analoga ohne Angabe des Geschmacks.

4-Dimethylaminobenzal-semicarbazid,



(Fr. Sachs und L. Sachs, B. 38, 525), salzig. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wird mit Semicarbazid bei Gegenwart von Wasser und etwas Kaliumcyanat zusammengebracht.

Über den Geschmack der entsprechenden Diäthylaminverbindung wird nichts gesagt.

o-Sulfaminbenzoyl-diphenylcarbazid, Phenylhydrazin-harnstoffsaccharinat, C_6H_5-N  (H. Déjournel, Bl.

[3] 25, 604), nicht süß.

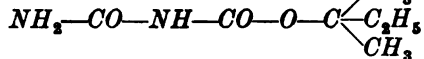
Die Aufspaltung des Saccharinringes hat in jedem Falle den Verlust des süßen Geschmacks zur Folge (S. 703). Auch *o*-Sulfaminbenzoesäure und *o*-Benzamidsulfonsäure (S. 705, 390) schmecken nicht mehr süß.

Allophansäureäther (Harnstoffurethane).

Allophansäureäther sind geschmacklos. Der süß schmeckende Dicarboxäthylharnstoff steht isoliert da.

Allophansäureäthylester, $NH_2-CO-NH-CO-O-C_2H_5$ (D. Amato, G. 3, 469), geschmacklos.

Allophansäureisoamylester, $NH_2-CO-NH-CO-O-C_5H_{11}$ (A. Schlieper, A. 59, 23), geschmacklos.

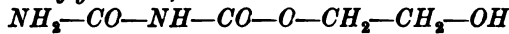


(Chem. Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, D.R.P. 226 228, Kl. 12 o, 24. Oktober 1908), geschmacklos.

α -Methyl- β -trichloräthylalkohol-allophansäureester, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$
(Verein. Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 225 712, Kl. 12 o, 27. Juni 1908), fast geschmacklos.

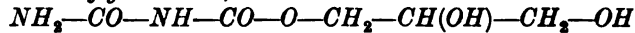
Tetrachloräthylalkohol-allophansäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}_3$ (Verein. Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., D.R.P. 225 712, Kl. 12 o, 27. Juni 1908), fast geschmacklos.

Allophansäureglykolester,



(A. Baeyer, A. 114, 157), geschmacklos.

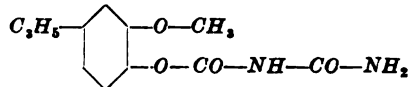
Allophansäureglycerinester,



(A. Baeyer, A. 114, 157), geschmacklos.

Allophansäurephenylester, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ (D. K. Tuttle, J. 1857, 451), geschmacklos.

Allophansäureeugenolester,



(A. Baeyer, A. 114, 157), geschmacklos.

Cyaniminodicarbonsäurediäthylester, $\text{CN}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (O.

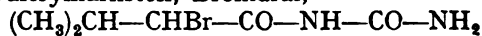
Diels und R. Gollmann, B. 44, 3160), brennend.

Dicarboxäthylharnstoff, $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (O.

Diels und R. Gollmann, B. 44, 3163), schwach süß. Durch Schütteln von Cyanamid mit Chlorkohlensäureäther und Natronlauge erhält man Cyaniminodicarbonsäurediäthylester (siehe oben). 5 g desselben werden mit 9 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) bis zur Lösung geschüttelt.

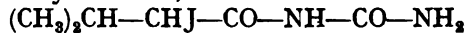
Acylharnstoffe.

α -Bromisovalerylharnstoff, Bromural,



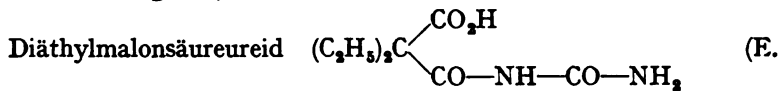
(C. Bachem, unsere Schlafmittel, 1910, August Hirschwald, Berlin, S. 32; Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 185 962, Kl. 12 o, 3. März 1906), schwach bitter. α -Bromisovalerylbromid wird mit dem halben Gewicht Harnstoff mehrere Stunden auf 70° erhitzt.

α -Monojodisovalerylharnstoff,

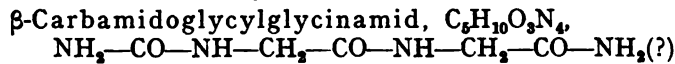


(Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Pharm. Ztg. 53, 798), schwach bitter.

($C_2H_5/2$ CDr—CO—NH—CO—NH₂)
 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 225 710,
 Kl. 12 o, 10. Juli 1909), geschmacklos.

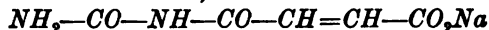


Fischer und A. Dilthey, A. **335**, 362), sauer.

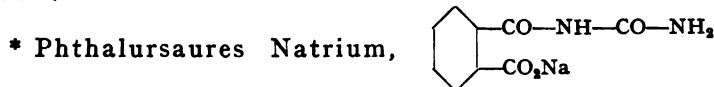


(E. Fischer, B. **36**, 2097), schwach süß. β -Carboxäthylglycylglycin-
 ester bleibt mit der 4 fachen Menge flüssigem Ammoniak 36 Stunden
 bei Zimmertemperatur zusammen.

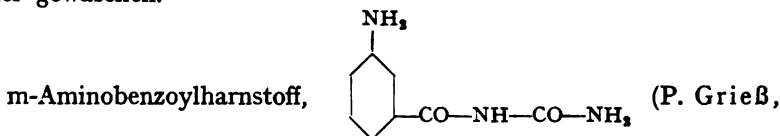
* *Maleinursaures Natrium, uramidomaleinsaures Natrium,*



(Darst. Fr. L. Dunlap und I. K. Phelps, Am. **19**, 492), nicht charak-
 teristisch.



(Darst. A. Piutti, A. **214**, 19), deutlich süß. Man erhitzt mol. Mengen
 Phthalsäureanhydrid und Harnstoff auf 110—120°, bis Kohlensäure
 zu entweichen beginnt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser und
 Äther gewaschen.

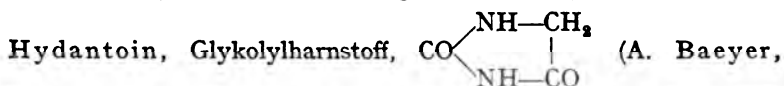


B. **8**, 222), schwach bitter. Die Nitroverbindung wird mit Schwefel-
 ammon reduziert.

Oxaluranilid, $C_8H_5-NH-CO-NH-CO-CO-NH_2$ (A. Laurent
 und C. Gerhardt, A. **68**, 25), geschmacklos.

Ringförmig geschlossene Acylharnstoffe.

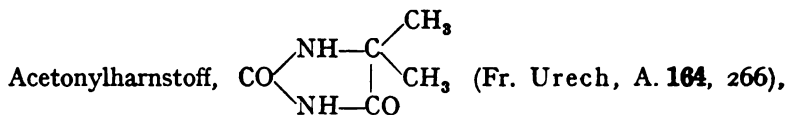
(Andere Harnstoffringe siehe S. 688).



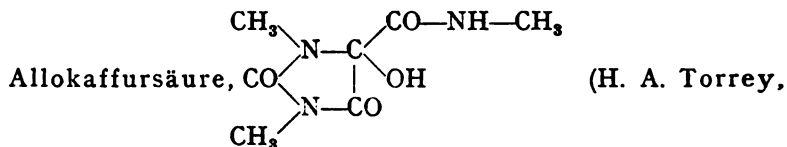
A. **130**, 158; Darst. C. Harries und M. Weiß, B. **33**, 3418; A. **327**,
 365), schwach süß. 1. Aus Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Am-
 moniak. 2. Man mischt gesättigte Lösungen von Glykokollester-chlor-
 hydrat und Kaliumcyanat. Der ausgeschiedene Harnstoffessigsäureester
 wird mit der zur Lösung nötigen Menge 25 proz. Essigsäure auf dem
 Wasserbade eingedampft. Siehe S. 658.

NH—CO

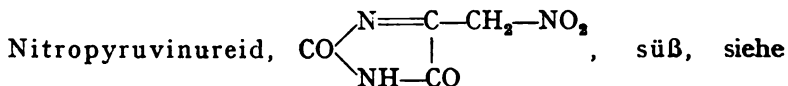
Liebig, A. 26, 246), geschmacklos.



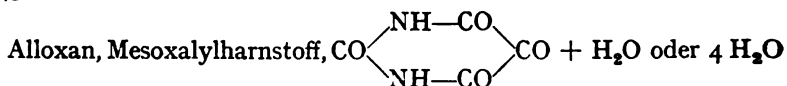
eigentlich bitter. Man läßt auf Aceton Harnstoff, technisches Cyankalium und Salzsäure einwirken.



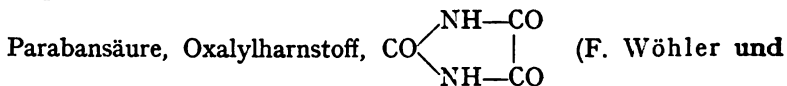
B. 31, 2160, H. Biltz, B. 43, 1609), schwach süß. 4 g Allocoffein, aus Tetramethylharnsäure nach E. Fischer (B. 30, 3011) erhalten, werden mit 150 g Wasser 1—2 Stunden gekocht. Dann dampft man ein und krystallisiert aus Essigäther um.



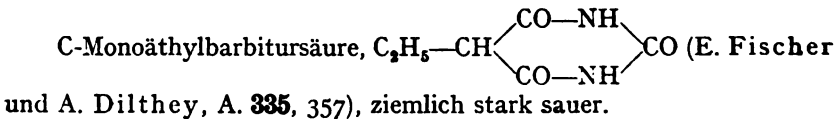
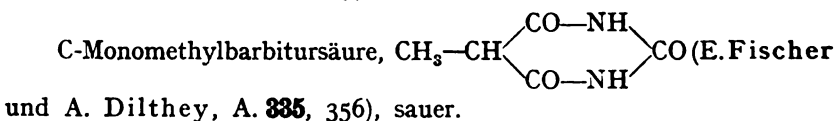
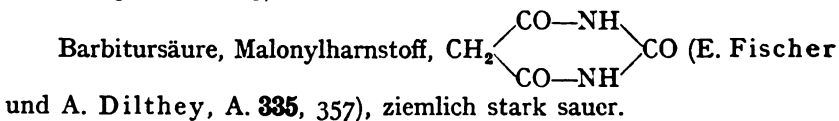
S. 145.

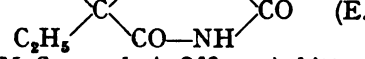


(J. v. Liebig, A. 147, 367; Fehling, I, 297), *unangenehm* säuerlich-salzig, *in wäßriger Lösung schwach zusammenziehend*. Alloxantin wird mit Salpetersäure behandelt.

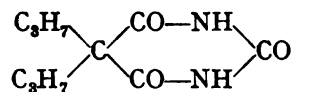


J. Liebig, A. 26, 285), sehr sauer.



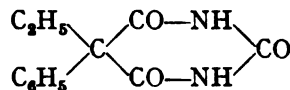
C-Diäthylbarbitursäure, Veronal, C_2H_5  (E.

Fischer und A. Dilthey, A. **335**, 338; M. Conrad, A. **340**, 317), bitter. Natriumsalz, Medinal, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$: „seine wäßrige Lösung schmeckt viel stärker bitter als die gleich konzentrierte der Säure“. Man löst 32 g Natrium in 600 g Eitelalkohol, fügt 100 g Diäthylmalonäther und 40 g gepulverten Harnstoff hinzu und erhitzt 4–5 Stunden im Autoklaven auf 105–108°. Das Natriumsalz wird mit Salzsäure zerlegt.

Dipropylbarbitursäure, C_3H_7  (E. Fischer

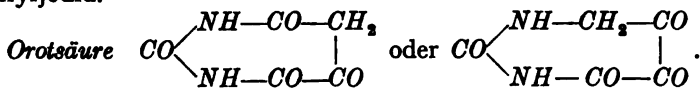
und A. Dilthey, A. **335**, 345; M. Conrad, A. **340**, 321), bitter. Natriumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$ sehr unangenehm bitter. Darstellung analog der des Veronals.

Von *Diisopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylbarbitursäure* wird der Geschmack nicht angegeben.

Phenyläthylbarbitursäure, Luminal, C_6H_5  (E. Fischer

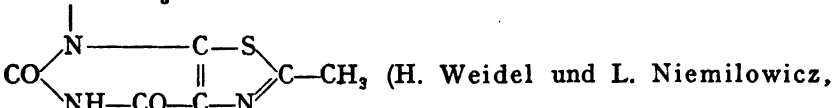
(Pharm. Ztg. **27**, 353), bitter.

Orotsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} \cdot \text{N}-\text{CH}_3$ (G. Biscaro und E. Belloni, C. **1905**, II, 64), etwas bitter. Aus orotsäurem Silber und Methyljodid.



Tribromanthropyruril, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_3$ (E. Grimaux, C. r. **79**, 528, 1307), scharf.

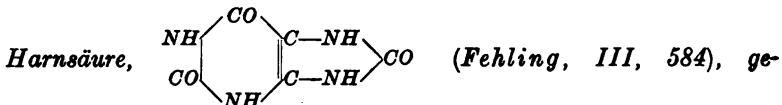
μ -Methyl- β -oxythiazol- α -carbonsäureacetylureid,
 $\text{CO}-\text{CH}_3$



M. **16**, 725, 731), intensiv süß, hinterher schwach bitter. Durch Einwirkung von Schwefelammon auf Harnsäure bei 185° unter Druck

entsteht 1-Sulphydryl-2-aminourazyl $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{C}-\text{SH} \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{cases}$. Dieses

wird mit der 30–50 fachen Menge Essigsäureanhydrid 2–3 Stunden gekocht.



schmacklos.

Den Amidien der Carbonsäuren schließen sich folgerichtig die der Sulfonsäuren an. Die Sulfinide sind als innere Anhydride der Sulfamin-carbonsäuren aufzufassen. Zu ihnen gehört der wichtigste synthetische Süßstoff, das Saccharin, nebst seinen Abkömmlingen. Aus leicht ersichtlichen praktischen Gründen wird alles, was die technische Seite des Saccharins anbetrifft, erst im Anhang (S. 767) ausführlich behandelt.

1. Sulfamide.

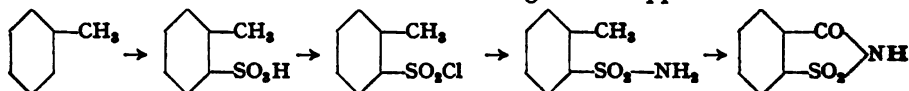
Die Zahl der Sulfamide, deren Geschmack bekannt ist, ist sehr gering. Die Darstellung geht von den Sulfonsäuren aus. Diese werden mittels Phosphorpentachlorids in die Sulfochloride, letztere mit Ammoniak oder Ammoncarbonat in die Sulfamide übergeführt.

Mit Ausnahme des s-Dimethylsulfamids (S. 704) schmecken alle Sulfamide bitter. Falls sie eine Carboxylgruppe enthalten, überwiegt der von dieser ausgehende saure Geschmack.

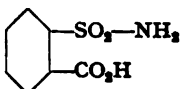
2. Sulfinide.

Trotzdem das Saccharin eine so beträchtliche, theoretisch und praktisch gleich große Wichtigkeit erlangt hat, ist die Zahl der bekannten Sulfinide eine geringe geblieben. Von vielen ist zudem der Geschmack nicht festgestellt worden. Es ist bislang nicht geglückt, ein Sulfinid oder überhaupt einen Körper zu finden, dessen Süßigkeit die des Saccharins überträfe. Dagegen sind die Darstellungsmethoden naturgemäß sehr sorgfältig ausgearbeitet worden. Folgende Wege führen zu Saccharinen.

1. Verfahren von C. Fahlberg und I. Remsen (B. 12, 469). Man führt in die o-Stellung des Toluols die Sulfogruppe ein, verwandelt diese in das Sulfochlorid, letzteres in das Amid und oxydiert schließlich das Methyl zur Carbonsäure. Wenn die letzte Operation in neutraler Lösung vorgenommen wird, dann resultiert unter Ringbildung das Saccharin. Das Sulfochlorid kann auch direkt aus Toluol erhalten werden. Der Prozeß durchläuft also folgende Etappen:



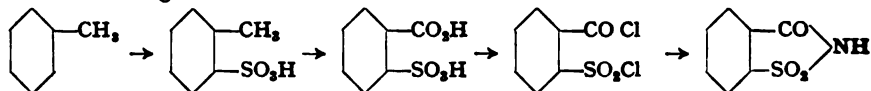
Auf diesem Wege stellt man Saccharin, Fluor- und Nitrosaccharin (S. 708, 710, 714) her. Oxydiert man in stark alkalischer Lösung, so

erhält man die Sulfaminbenzoësäure , die man gleich

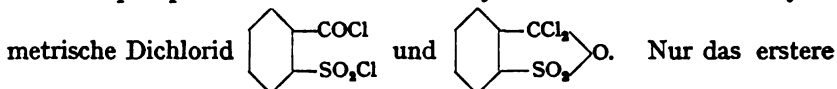
ihren Salzen durch Erhitzen in den Süßstoff überführen kann.

Man kann auch die Oxydation der Methylgruppe vorwegnehmen und darauf die beiden Säuregruppen in ihre Chloride überführen. Mit

läuft also folgende Zwischenstufen:

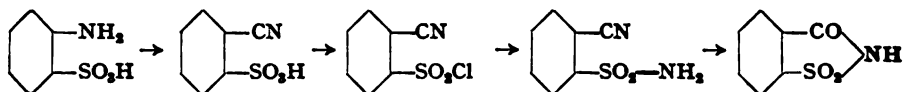


(Beispiel: p-Nitrosaccharin S. 714). Aus der o-Sulfobenzoësäure entsteht mit Phosphorpentachlorid sowohl das symmetrische wie das unsym-



gibt bei der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniak ausschließlic Saccharin. Das letztere geht zum allergrößten Teil in o-Cyanbenzolsulfonsäure über.

2. Das Verfahren von H. Kreis (A. 286, 381) unterscheidet sich prinzipiell von dem vorbeschriebenen. Man geht von einer o-Anilinsulfonsäure aus, ersetzt die NH_2 -Gruppe nach Sandmeyer durch Cyan und führt die o-Cyanbenzolsulfonsäure über das Chlorid in das Amid über. Aus letzterem entsteht mit verseifenden Agenzien der Süßstoff:



Das Verfahren wird beim Methyl- und Bromsaccharin (S. 710 und S. 712) ausführlich behandelt.

Die mannigfachen Modifikationen, denen das erstgenannte Verfahren unterworfen wurde, siehe im Anhang (S. 768), desgleichen eine Reihe anderer Prozesse, die weniger wichtig sind, weil sie keine allgemeine Bedeutung haben.

Untersucht man die Veränderungen, die der Geschmack des Saccharins durch substituierende Gruppen oder Umwandlungen des Moleküls erleidet, so findet man:

1. Der Ersatz des Wasserstoffs des Imids durch irgendwelche Gruppen (Alkyle, Acyle usw.) führt zur völligen Vernichtung des Süßgeschmacks. Alle auf S. 716 ff. angeführten N-substituierten Körper sind geschmacklos.

2. Jede Aufspaltung des Imidringes vernichtet den Süßgeschmack. Sowohl Sulfamin-o-benzoësäure wie Benzamid-o-sulfonsäure schmecken nicht mehr süß (siehe S. 705 und S. 390).

3. Die Einführung von Gruppen in den Benzolring modifiziert meist den Geschmack mehr oder weniger. Leider ist dieses Thema, dessen Bearbeitung großen Reiz hätte, noch viel zu wenig behandelt worden. NH_2 läßt den Geschmack unverändert, eine Erscheinung, die man auch beim Phenylalanin (S. 603) und Sucrol (S. 692) beobachtet hat, während CH_3 ihn teilweise, NO_2 ihn fast ganz in bitter umwandelt. Dieser Einfluß der Nitrogruppe ist oft beobachtet worden (S. 102). Die Halogene geben beim Eintritt in das Molekül

durch Umkehrzeichen angedeutet werden soll (R. de Robbe, Ann. 18, 217):

p-Fluorsaccharin: süß und bitter.

p-Chlorsaccharin: süß und bitter.

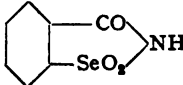
p-Bromsaccharin: süß und bitter.

p-Jodsaccharin: bitter.

Danach scheint also keine bestimmte Beziehung zwischen der Affinität des Halogens und dem Geschmack des entsprechenden Sulfinids zu bestehen. Doch dürfte eine etwaige Funktion erst zutage treten, wenn man in irgendeiner Weise den Einfluß der Löslichkeit ausschaltet, sei es, daß man die leichtlöslichen Alkalisalze vergleichend kostet oder die alkoholischen Lösungen der Sulfinide.

Süß schmeckt auch das p-Sulfaminsaccharin, und zwar nur in alkoholischer Lösung. Geschmacklos ist auffallender Weise das p-Äthoxy-saccharin, das aber nur direkt gekostet worden ist. Es ist anzunehmen, daß die Verbindung in löslicher Form einen wohldefinierten Geschmack aufweisen wird.

Das mit Saccharin isomere uns. o-Sulfobenzimid (S. 710) ist nicht süß.

Selensaccharin  (S. 679) ist auffallenderweise geschmacklos.

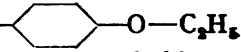
Sulfamide.

Dimethylsulfamid, $\text{CH}_3\text{—NH—SO}_2\text{—NH—CH}_3$ (A. P. N. Franchimont, R. 3, 417), süßlich. Man läßt auf Sulfurylchlorid in eitelätherischer Lösung unter guter Kühlung Methylamin einwirken.


Es wäre wichtig, den Geschmack des α -Dimethylsulfamids kennen zu lernen. α -Dimethylharnstoff schmeckt süß, δ -Dimethylharnstoff (S. 688) bitter.

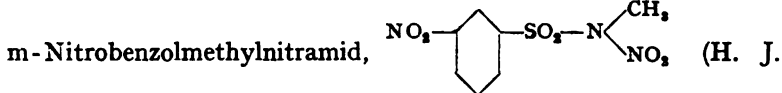
Äthansulfonimid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{—SO}_2 \end{array}$ (J. W. James, J. pr. N.F. 34, 350),

bitter. Aus β -Chloräthylsulfochlorid und Ammoniak.

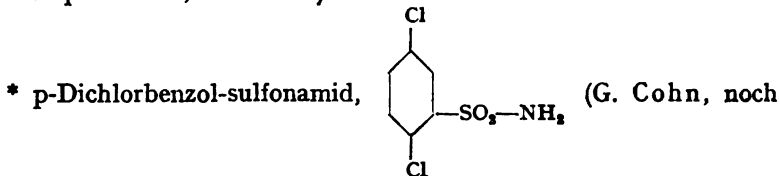
N-Äthylsulfon-p-phenetidid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—NH—}$  (W. Authenrieth und R. Bernheim, Ar. 242, 585), stark bitter. Aus Äthansulfochlorid und p-Phenetidin.

* Benzylsulfonamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$ (Darst. Limpricht und v. Pechmann, B. 6, 534; E. Fromm und J. de Seixas Palma, B. 39, 3313), bitter. Aus Benzylsulfochlorid mit Ammoncarbonat.

Benzolsulfonmethylnitramid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—N}$  (H. J. Backer,

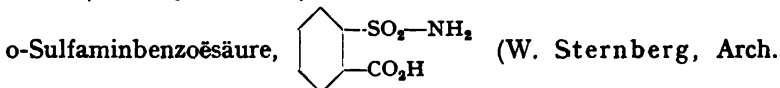


Backer, R. **24**, 486), bitter. Aus Benzolsulfonmethylnitramid mit konz. Salpetersäure, siehe S. 176.

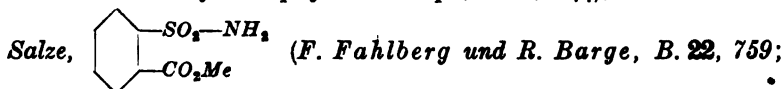


nicht publiziert), bitter. Aus Dichlorbenzolsulfochlorid und Ammoniak.

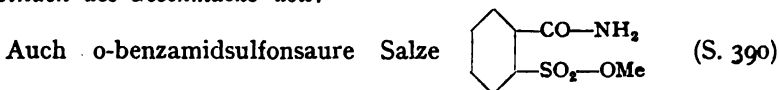
Sulfanilid, $C_6H_5-NH-SO_2-NH-C_6H_5$ (A. Wohl und Fr. Koch, B. **43**, 3297), unangenehm beißend.



f. Anatomie und Physiol., phys. Abt. Spl., **1905**, 244), sauer.

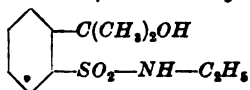


W. A. Noyes, Am. **8**, 176; Fr. D. Wilson, Am. **30**, 353), nicht süß. Natriumsalz: Man erhitzt Saccharin mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Geschmacks usw.



schmecken nicht süß.

Dimethylphenylcarbinol-o-sulfonsäureäthylamid,

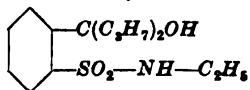


(F. Sachs, F. von Wolff und A. Ludwig, B. **37**, 3255),

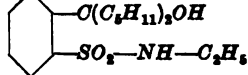


(B. **37**, 3258),

Diisopropylphenylcarbinol-o-sulfonsäureäthylamid,

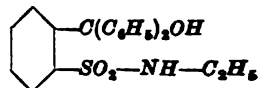


(B. **37**, 3261),



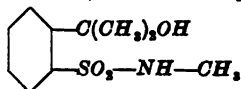
(B. 37, 3261),

Triphenylcarbinol-*o*-sulfonsäureäthylamid,



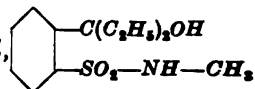
(B. 37, 3262),

Dimethylphenylcarbinol-*o*-sulfonsäuremethyleamid,



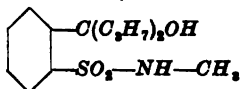
(B. 37, 3264),

Diäthylphenylcarbinol-*o*-sulfonsäuremethyleamid,



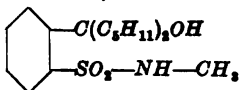
(B. 37, 3265),

Diisopropylphenylcarbinol-*o*-sulfonsäuremethyleamid,



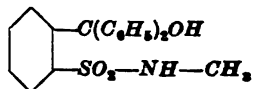
(B. 37, 3267),

Diisoamylphenylcarbinol-*o*-sulfonsäuremethyleamid,



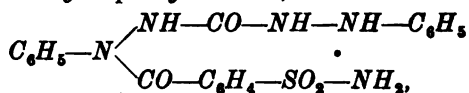
(B. 37, 3267),

Triphenylcarbinol-*o*-sulfonsäuremethyleamid,

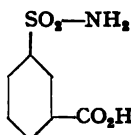


(B. 37, 3267), sämtlich geschmacklos.

o-Sulfaminbenzoyl-diphenylcarbazid,




nicht süß, siehe S. 697.

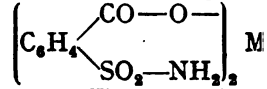


m-Sulfaminbenzoësäure,

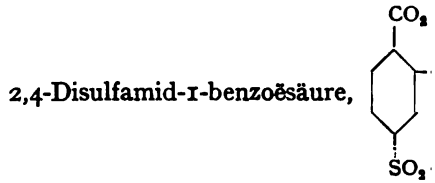
(W. Sternberg, Arch. f.

Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl. 1905, 244; Darst. I. Remsen und Ch. Palmer, Am. 4, 143; W. A. Noyes und Ch. Walker, Am. 8, 188), sauer, weniger intensiv als die *o*-Verbindung, weil weniger in Wasser löslich.

p-Sulfaminbenzoësäure, HCO_2 —
 berg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys
 I. Remsen, A. 178, 297), sauer, sehr
 Iso-p-sulfaminbenzoësäures Magnesi



(W. B. Stoddart, Am. 47, 1 ff.), bitter

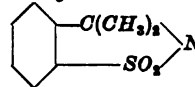


R. List, B. 21, 242, 246), säuerlich.
 mit alkalischer Permanganatlösung oxy

1, 8-Naphthosultam-2, 4-disulfonsäu

und R. Kothe, B. 27, 2139). Salze inten
 salz der 1-Naphthylamin-4, 8-disulfonsäu
 Schwefelsäure (25 % SO_2) 6—8 Stund
 gießt man in Eiswasser, bringt mit K

C-Dimethyl-N-äthylbenzylsultam,



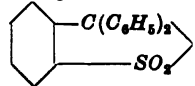
(F. Sachs, F. von Wolff und A. Lud

C-Diäthyl-N-äthylbenzylsultam,



Autoren, B. 37, 3259),

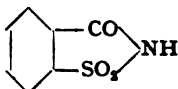
C-Diphenyl-N-äthylbenzylsultam,



(dieselben Autoren, B. 37, 3262), alle g
 Auch C-Dinitro- und Diaminodiph
 3263) sind geschmacklos.

Substanz aus m-Nitrobenzol
 R. 24, 204), schwach süß. Man beha
 mit Cyankalium. Die Isolierung der S

Sulfonide.

Saccharin, o-Benzoësäuresulfonid,  (C. Fahlberg

und I. Remsen, B. **12**, 470; Am. **1**, 430), süß; ca. 500 mal süßer als Rohrzucker. B. **12**, 470: „Sie schmeckt angenehm süß, sogar süßer als der Rohrzucker. In sehr verdünnten Lösungen ist ihre Gegenwart leicht durch den Geschmack zu erkennen.“ „Das kleinste Stäubchen bewirkt auf der Zunge stärkste Süßigkeit.“ Am. **1**, 430: „It possesses a very marked sweet taste, being much sweeter than cane-sugar. The taste is perfectly pure. The minutest quantity of the substance, a bit of its powder scarcely visible, if placed upon the tip of the tongue, causes a sensation of pleasant sweetness throughout the entire cavity of the mouth. In the above, the substance is soluble to only a slight extent in cold water, but if a few drops of the cold aqueous solution be placed in an ordinary goblet full of water, the latter than tastes like the sweetest syrup. Its presence can hence easily be detected in the dilutest solutions by the taste. Orthonitrobenzoic acid has this same property, but the sweetness is by no means as intense as in the case of benzoic sulfonide.“

Darstellung siehe S. 769.

Natriumsalz „Krystallose“, $C_7H_4SO_2NNa + 2 H_2O$ (C. Fahlberg und R. List, B. **20**, 1596; C. Fahlberg und I. Remsen, B. **12**, 471), intensiv süß. Man dampft die Lösung von Saccharin in Natronlauge oder Soda stark ein.

Ammonsalz, $C_7H_5SO_2N \cdot NH_3$ (Trust Chimique, Soc. anon. Lyon, F.P. 292 203, 2. September 1899; E.P. 4455, 21. Februar 1902; H. Défournel, Bl. [3] **25**, 324). „D'une puissance sucrante plus élevée que celle de la saccharine ne laissant pas d'arrière-goût à la gorge“. Aus Saccharin und Ammoniak.

Methylaminsalz, $C_7H_5SO_2N \cdot CH_3-NH_2$ (W. Sternberg, Arch. f. Anatom. und Physiolog., phys. Abt., Spl. **1905**, 250), süß.

Kaliumsalz, $C_7H_4SO_2NK$ (C. Fahlberg und I. Remsen, B. **12**, 471), süß.

Lithiumsalz, $C_7H_4SO_2NLi + 3 H_2O$ (H. Défournel, Bl. [3] **25**, 323) saveur sucrée et fraîche. Man neutralisiert eine heiße wässrige oder alkoholische Lösung von Saccharin mit Lithiumcarbonat.

Calciumsalz, $(C_7H_4SO_2N)_2Ca + 11 H_2O$ (H. Défournel, l. c. 325) de saveur chaude d'abord, puis brûlante et sucrée. Man sättigt eine heiße Saccharinlösung mit Calciumcarbonat.

Strontiumsalz, $(C_7H_4SO_2N)_2Sr + 2 H_2O$ (H. Défournel, l. c. 325), de saveur fraîche, puis sucrée. Aus wässriger Saccharinlösung mit überschüssigem Strontiumcarbonat.

Baryumsalz, $(C_7H_4SO_2N)_2Ba + 4 H_2O$ (W. A. Noyes, Am. **8**, 180; C. Fahlberg und I. Remsen, B. **12**, 471), süß.

I. Remsen, B. 12, 471; H. Défournel, l. c. 325),
„*puis sucrée, et ne laissant pas, comme la sacchari-*
gorge“. Aus heißer wässriger Saccharinlösung m

Kupfersalz, $(C_7H_4SO_3N)_2Cu + 4 H_2O$ (H.
„*très adstringent*, il est dépourvu à peu près totale
Aus Saccharinnatrium (2 Mol.) und Kupfers

Kupferammonsalz, $(C_7H_4SO_3N)_2Cu \cdot$
fournel, l. c. 324). „*Il est très adstringent*
süß wie die Saccharinate de cuivre“
in kaltem Ammoniakwasser.

Zinksalz, $(C_7H_4SO_3N)_2Zn + 6 H_2O$
„*Il a une saveur styptique, qui l'empo-*
est atténuée, et qui persiste très longtemps
(2 Mol.) mit Zinksulfat (1 Mol.) ein.

Quecksilbersalz, $(C_7H_4SO_3N)_2^+$
süß. Durch doppelte Umsetzung von
natrium.

Cadmiumsalz, $(C_7H_4SO_3N)_2Cd$
327), süß. Aus Saccharinnatrium

Bleisalz, $(C_7H_4SO_3N)_2Pb$ (C
471; H. Défournel, l. c. 327), s
que. Man versetzt eine koche

Mangansalz, $(C_7H_4SO_3N)$
327), *saveur sucrée moins*
laissant à la gorge un arrière
und Manganchlorür.

Eisensalz, $(C_7H_4SO_3N)$
„*La saveur de ce corps,*
stringente et atramentaire,
sistant.“ Man versetzt ei
mit Eisensulfatlösung (

Nickelsalz, $(C_7H_4SO_3N)$
schwach süß. Durch

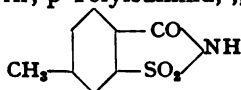
Nickelammons
fournel, l. c. 329),
moniakwasser gelös

Alkaloidsal:
Kaufmanns A. I.
1885; H. Défou

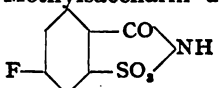
erst süß, dann
Saccharin wird
phin) neutrali
Alkaloidgesc
oder Chlorh
deren Alk

(J. A. Mathews, Am. Soc. 20, 661), nicht süß. Man erhitzt o-Sulfo-
benzoesäure mit der äquivalenten Menge Acetonitril 5 Stunden auf 170°
und extrahiert mit Alkohol.

p-Methylsaccharin, p-Tolylsulfimid, „Sugarine“,

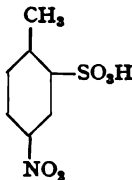


(H. Kreis; Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 48 583, Kl. 12, 12. Februar 1889; E. R. Savigny, E.P. 4467, 19. Februar 1897; O. Weber, B. 25, 1737; Diss. Genf 1892; W. W. Randall, Am. 13, 256; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., phys. Abt., Spl. 1905, 253), sehr süß und darauf bitter. „It possesses an intensely sweet taste, which is followed by a decidedly bitter taste after the sweet has disappeared“; ca. 200 mal süßer als Rohrzucker (St.). p-Toluidin-m-sulfonsäure (R. C. H. Nevile und A. Winther, B. 13, 1947): Man erhitzt molekulare Mengen p-Toluidin und konz. Schwefelsäure auf ca. 210—230°. o-Cyantoluolsulfonsäure: Die in bekannter Weise aus p-Toluidin-m-sulfonsäure gewonnene Diazoverbindung wird in Wasser angeschlemmt und unter Umrühren allmählich in eine nahezu kochende Lösung von 48 T. Kupfercyanid (1 Mol.), 104,5 T. Cyankalium (6 Mol.) und 500 T. Wasser eingetragen. Man kocht nach Beendigung der Stickstoffentwicklung noch kurze Zeit und gibt dann so viel Schwefelsäure hinzu, daß alles Cyankalium zersetzt ist. Das Filtrat wird eingedampft. Das Kaliumsalz der neuen Säure krystallisiert aus. Es wird bei 100—110° völlig entwässert. o-Cyantoluolsulfochlorid: Das Kaliumsalz wird mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid innig gemischt und auf ca. 100° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man noch etwas höher, um das Phosphoroxychlorid abdestillieren, pulvert den erstarrten Rückstand, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisiert ihn aus Ligroin um. o-Cyantoluolsulfonamid: 1 T. gepulvertes Chlorid wird mit 1—2 T. 20 proz. Ammoniak übergossen. Man kühlt eventuell, so daß das Gemisch nicht zum Kochen kommt, erwärmt dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade und krystallisiert schließlich das mit Wasser gewaschene Amid aus Pyridin um. Methylsaccharin: 10 T. Amid werden in 50 T. Wasser suspendiert und mit so viel Natronlauge (von 40° Bé) versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Man kocht noch 4—5 Stunden am Rückfußkühler und fällt dann mit Säure. Mit überschüssiger Lauge entsteht die Sulfamintoluylsäure, die man kurze Zeit auf 185—190° erhitzen muß, um sie in Methylsaccharin überzuführen.

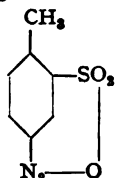
p-Fluorsaccharin,  (R. de Roode, Am. 13,

218, 226), erst rein süß, dann bitter. „Its taste was almost purely

as great as that of benzoic sulphinide¹⁾). Salze haben denselben Ge-

schmack. p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure  (E. Hart, Am. 1,

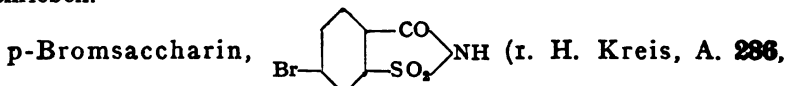
350): Man erwärmt p-Nitrotoluol mit der 4 fachen Menge stark rauchender Schwefelsäure, bis mit Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Dann verdünnt man, entfernt die Schwefelsäure mit Kalk usw. p-Toluidin-o-sulfonsäure (R. N. Bracket und C. W. Hayes, Am. 9, 400): Die Nitroverbindung wird mit Zinn und Salzsäure reduziert. p-Diazo-

toluol-o-sulfonsäure  (R. de Roode, Am. 13, 218): 50 g

fein gepulverte p-Toluidin-o-sulfonsäure werden mit 50 ccm Wasser übergossen. Unter Eiskühlung leitet man einen schnellen Strom der aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten Stickoxyde ein. Die Reaktion ist in 10—15 Minuten beendet. Man fällt die Diazoverbindung durch Zusatz von ca. 300 ccm Alkohol völlig aus, saugt sie ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther. p-Fluortoluol-o-sulfonsäure: In 500 ccm warmer konz. Fluorwasserstoffsäure löst man 100 g Diazoverbindung auf. Man erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beginnt. Dann dampft man zum Sirup ein, verdünnt mit 2 l Wasser, sättigt mit Kalk, entfärbt mit Tierkohle und setzt das Filtrat mit Pottasche um. p-Fluortoluolsulfonamid: Man bringt 50 g Kalisalz und 100 g Phosphorpentachlorid zusammen. Nach Beendigung der Reaktion verjagt man den größten Teil des Phosphoroxychlorids, wäscht das ölige Sulfochlorid mit kaltem Wasser und trägt es in 1 l starkes Ammoniakwasser ein. Man erhitzt, bis alles gelöst ist, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisiert das Amid aus Alkohol um. p-Fluorsaccharin: 20 g Amid, 8 g Kalihydrat und 2 l Wasser werden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Dazu gibt man in kurzer Zeit 35 g Kalipermanganat in konz. Lösung hinzu. Man erwärmt 6—8 Stunden, entfärbt mit Alkohol, dampft das Filtrat auf 75 ccm ein und fällt das Fluorsaccharin mit Salzsäure aus. Zur Trennung von unverändertem Amid behandelt man es mit Kalkwasser. Das Amid krystallisiert aus, das Saccharin bleibt in Lösung.

¹⁾ Reines Saccharin schmeckt rein süß.

220, 229), stark süß und bitter. „It has both a sweet and a bitter taste. Both tastes are very marked, but the bitter seems to be more intense of the two.“ Die Darstellung ist völlig analog der des Fluoraccharins. Aus p-Diazotoluolsulfonsäure gewinnt man mit konz. Salzsäure p-Chlortoluol-o-sulfonsäure. Man dampft alle Salzsäure weg usw. Darstellung des Amids und des Saccharins genau wie oben beschrieben.



381; 2. I. Remsen und W. S. Bayley, Am. 8, 229, 231; R. de Roode, Am. 13, 230), erst sehr süß, dann bitter: „When first placed on the tongue its taste is extremely sweet, fully as much so as that of benzoic sulphinide, a single small crystal being sufficient to sweeten a half litre of water. After the sweet taste has passed, an equally bitter taste takes its place, reminding one in its extreme bitterness of that of strychnine.“ Am. 13, 230: „It possesses both tastes but in a less marked degree than parachlorsulphinide.“

Baryumsalz, $(C_7H_3BrSO_3N)_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$ (Am. 8, 232), erst süß und etwas weniger bitter als die freie Säure.

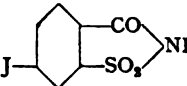
Calciumsalz, $(C_7H_3BrSO_3N)_2Ca + 7\frac{1}{2}H_2O$ (Am. 8, 232), erst süß, dann schwach bitter.

Silbersalz, $C_7H_3BrSO_3NAg$ (Am. 8, 232), süß.

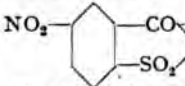
1. Kreissches Verfahren: p-Bromanilin-o-sulfonsäure: 20 g p-Bromacetanilid und 10 g konz. Schwefelsäure werden auf freier Flamme zusammengeschmolzen. Sobald alle Essigsäure entwichen ist, erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem zähen Brei. Dieser wird im Luftbad noch ca. 1 Stunde auf 170—180° erhitzt. Er gibt alsdann beim Kochen mit Sodalösung keine Abscheidung mehr. p-Bromcyan-o-sulfonsäure: 50 g Bromanilinsulfonsäure werden in 750 g kochendem Wasser mit Hilfe von Soda gelöst. Man kühlt mit Eis und fällt die Säure durch Zusatz von 150 g 10 proz. Salzsäure in fein verteilter Form wieder aus. Diese Suspension wird durch 10 proz. Natriumnitritlösung rasch diazotiert. Der weitaus größte Teil der Diazoverbindung bleibt (wohl als Natriumsalz) als weißes sandiges Pulver ungelöst und wird abgesaugt. Man rührt die Diazosäure mit Wasser zu einem dünnen Brei an und trägt diesen in der Kälte in 260 g wässrige Kupfercyanalkaliumlösung, welche auf 1 Mol. Bromanilinsulfonsäure 1 Mol. Kupfercyanid und 6 Mol. Cyankalium enthält, ein. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich eine krystallinische Abscheidung. Man löst sie durch Kochen und läßt auskrystallisieren. Sie ist ein Gemisch des Kalium- und Natriumsalzes der Bromcyanbenzol-o-sulfonsäure. p-Bromcyanbenzol-o-sulfochlorid: Das trockne Salz wird mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid im Ölbad auf 120° erhitzt. Es bildet sich quan-

wäscht das Chlorid mit Wasser, trocknet es über Schwefelsäure und krystallisiert es aus Benzol-Petroläther um. p-Bromcyanbenzol-o-sulfamid: Das Chlorid wird mit Wasser zu einem feinen Brei angerieben. Man leitet unter Eiskühlung Ammoniak ein. Nach 12 Stunden ist die Bildung des Amids vollendet, ohne daß wesentliche Mengen freier Säure entstanden sind. p-Bromsaccharin: Man kocht 5 g Amid mit 100 ccm Wasser und 0,9 g (1 Mol.) Natriumhydroxyd so lange, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Dann säuert man mit Salzsäure an.

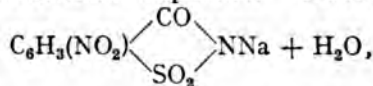
2. Das Roodesche Verfahren ist konform dem zur Gewinnung von Fluorsaccharin. Bromtoluolsulfonsäure: 100 g Diazotoluol-o-sulfonsäure werden in 200 g warme konz. Bromwasserstoffsäure eingetragen. Man erhitzt bis zur völligen Zersetzung. Oder p-Bromtoluol wird in 3—4 T. rauch. Schwefelsäure (nach H. Hübner und J. Post, A. 169, 6) gelöst, wobei man die Temperatur unter 40° hält. Man stellt Baryumsalze dar. Das der gewünschten Säure krystallisiert beim Konzentrieren zuerst aus und wird in das Natriumsalz übergeführt. Die Überführung der Bromtoluolsulfonsäure in das Amid und schließlich in Bromsaccharin verläuft genau so, wie beim Fluorsaccharin beschrieben.

p-Jodsaccharin,  (R. de Roode, Am. 13, 222,

226, 231), bitter. „Its taste is not very marked, being only slightly bitter; there is no sweet taste whatever.“ Darstellung analog der Fluorsaccharins. p-Jodtoluol-o-sulfonsäure: 50 g Diazotoluolsulfonsäure werden mit 250 ccm Eitelalkohol übergossen. Dazu gibt man 57 g Jodwasserstoffsäure (57%) in kleinen Portionen unter Kühlung und stetem Schütteln hinzu. Zuletzt läßt man warm werden, destilliert den Alkohol ab und reinigt die Säure mittels des Bleisalzes, das man dann in das Kaliumsalz überführt. p-Jodtoluolsulfonamid: Man bringt 50 g Kaliumsalz mit 100 g Phosphorpentachlorid zusammen, verjagt das meiste Phosphoroxychlorid nach Beendigung der Reaktion, wäscht das Jodtoluolsulfochlorid mit Wasser und trägt es in 1 l konz. Ammoniak ein. Man dampft zur Trockne und krystallisiert das Amid aus Alkohol um. Oxydation wie beim Fluorsaccharin.

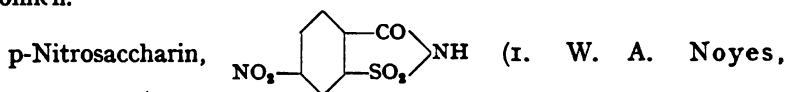
m-Nitrosaccharin¹⁾,  (M. B. Stubbs, Am.

50, 201; cf. H. J. Taverne, R. 25, 50), bitter mit schwach süßem Nachgeschmack. „It possesses an intensely bitter taste, greatly resembling quinine, but with a slightly sweet after-taste. It resembles in this respect p-nitrobenzoic sulphinide.“ Natriumsalz,

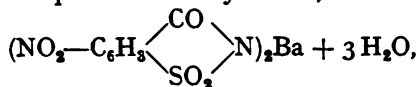


¹⁾ Verbindung wurde erst während der Korrektur aufgenommen.

ziemlich süß bei geringer Bitterkeit. „It has not the extremely bitter taste of the ammonium salt and the sulphinide, but is rather sweet with a slight bitterness.“ Ammoniumsalz, bitter. Man löst 1 T. o-Sulfobenzoësäure unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von je 2 T. rauchender Salpetersäure und reiner, konz. Schwefelsäure, verdampft die überschüssige Salpetersäure, kühlt ab und verdünnt mit dem 4—5fachen Vol. Wasser. Das erhaltene Nitrosulfobenzoësäureanhydrid wird in das saure Kaliumsalz, dieses mit Phosphorpentachlorid in das Nitrosulfobenzoësäuredichlorid übergeführt. In die ätherische Lösung des letzteren leitet man einen schnellen Ammoniakstrom ein, um das Ammonsalz des Sulfinids zu erhalten. Aus diesem wird durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd das Bleisalz, aus letzterem mit Schwefelsäure das freie Nitrosaccharin gewonnen.



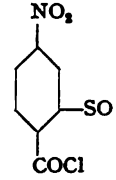
Am. 8, 167; derselbe und W. B. Wiley, Am. 11, 162; 2. J. H. Kastle, Am. 11, 179; F. S. Hollis, Am. 23, 238; I. Remsen und G. W. Gray, Am. 19, 496; W. E. Henderson, Am. 25, 1, 3. J. H. Kastle, Am. 11, 183; cf. ferner M. B. Stubbs, Am. 50, 20; H. J. Taverne, R. 25, 50), sehr bitter. „The sulphinide and its salts have an intensely bitter taste, reminding of quinine.“ Baryumsalz,



bitter. 1. p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure (E. Hart, Am. 1, 350) wird in das Kalksalz übergeführt. Dieses wird bei 150° getrocknet und mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid 12 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Man gießt in Wasser, trennt das Sulfochlorid ab, wäscht es und erwärmt es mit konz. wässrigem Ammoniak. 5 g des erhaltenen 4-Nitrotoluol-2-sulfonamids fügt man unter kräftigem Schütteln zu einer kochenden Lösung von 30 g Kalihydrat und 8 g Permanganat in 150 g Wasser hinzu. Dann läßt man noch 3 proz. Permanganatlösung in kleinen Portionen zulaufen, bis die Flüssigkeit dauernd grün bleibt, entfärbt sie durch etwas Alkohol, neutralisiert das Filtrat annähernd mit Salzsäure, dampft stark ein, übersättigt mit Salzsäure und äthert die 4-Nitro-2-sulfamidbenzoësäure aus. Sie wird in das Baryumsalz übergeführt. Dieses wird zur Entfernung von unverändertem Amid mit Alkohol ausgekocht. Dann wird die Säure mit Salzsäure freigemacht. Sie wird zur Umwandlung in Nitrosaccharin kurze Zeit auf 177° erhitzt. 2. 4-Nitro-2-sulfobenzoësäure: 10 Teile 4-nitrotoluol-2-sulfonsaures Kali werden mit 3 Teilen Kalihydrat, 500 Teilen Wasser und 22 Teilen Permanganat auf dem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, bis beim Abkühlen das neutrale Kaliumsalz auskristallisiert. Dann übersättigt man mit Salzsäure, um das saure Kaliumsalz

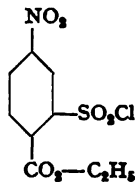
abzuscheiden. 4-Nitro-2-sulfobenzoësäure
 das saure Kaliumsalz mit etwas mehr als 2
 im Ölbad auf 150°. Dann destilliert man
 wäscht das Dichlorid mit Wasser und trägt
 behandelt es in eitelätherischer Lösung mit

man das symmetrische Chlorid



40 g saurem Kaliumsalz und 55 g Phos-
 Chlorid in Chloroformlösung mit Eiswasser
 zugefügten Mengen Ammoniak schüttelt.
 Minuten lang bestehen bleibt, saugt man
 s-Dichlorid ab. Bei längerer Einwirkung
 Ammonsalz des Nitrosaccharins über. 3.

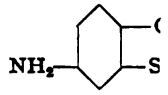
ester-sulfochlorid



erhält man

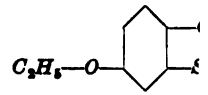
schriebene rohe Dichlorid unter Kühlung
 Es wird durch Zusatz von etwas Wasser
 Erhitzt man 5 g des Esterchlorids mit ca.
 schen Ammoniak ca. 1 Stunde im Wasser
 es mit starkem wässrigen Ammoniak, so
 Nitrosaccharinammon.

p-Aminosaccharin,



185; W. A. Noyes, Am. 8, 170, 172), in
 (C7H5O3SN2)2Ba + 6 H2O, süß. 6 g Nitro-
 15—20 ccm konz. Ammoniak übergesse
 wasserstoffstrom eingeleitet. Man dampf-
 tion zur Trockne, filtriert vom Schwefel
 an. Aminosaccharin wird aus Wasser

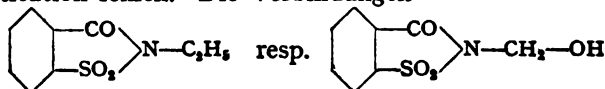
p-Äthoxysaccharin,



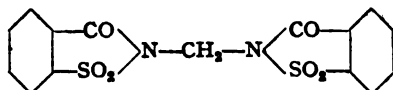
A. G. Palmer, Am. 8, 227), nicht süß.
 group for hydrogen destroys the marked su-
 of benzoic sulphinate."

berg, Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 252; C. Fahlberg und R. List, B. 20, 1603; 21, 242; C. Fahlberg, Am. 2, 181; conf. 1, 426), in alkoholischer Lösung intensiv süß. p-Toluol-sulfochlorid wird mit rauchender Schwefelsäure ca. 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Man verdünnt dann mit Wasser, sättigt mit Baryumcarbonat und setzt das Filtrat mit Pottasche um. Das Kaliumsalz der Toluoldisulfonsäure wird mit Phosphorpentachlorid in das Disulfochlorid, dieses mit Ammoniak in das Disulfamid übergeführt. 1 Teil des letzteren wird mit 5 Teilen Permanganat und 100 Teilen Wasser ca. 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man entfärbt mit Alkohol, dampft das Filtrat ein und fällt es mit Salzsäure ..

W. Sternberg (Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 255) erwähnt 2 angenehm süß schmeckende Derivate des Saccharins, „den Äthylester des Saccharins“ und „eine schön krystallisierende Verbindung von Formaldehyd mit Saccharin“. Angaben über die Konstitution fehlen. Die Verbindungen



oder



können nicht gemeint sein. Denn diese sind geschmacklos (siehe unten).

o-Cyanbenzolsulfochlorid, $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$ (S. 728), erhalten aus

Saccharin mit Phosphortrichlorid, schmeckt schwach süß.

Geschmacklose Derivate des Saccharins (H. Eckenroth, C. 1897, I, 235; W. Sternberg, Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., Spl. 1905, 256 ff):

N-Methylsaccharin, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$ (W. Sternberg, l. c. 257;

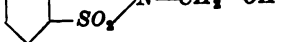
Darst. R. N. Brackett, Am. 9, 406), geschmacklos.

N-Äthylsaccharin, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$, (C. Fahlberg und R. List,

B. 20, 1598; Darst. R. N. Brackett, Am. 9, 406), vollständig geschmacklos.

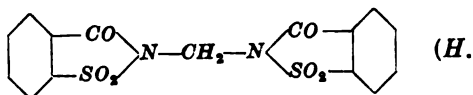
N-Bromäthylsaccharin, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ (H. Eckenroth

und G. Koerppen, B. 29, 1051), geschmacklos.

N-Oxymethylsaccharin,  (G. Eckenroth,

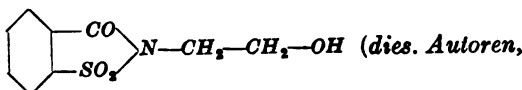
G. 30, II, 31), geschmacklos.

N-Methyldisaccharin,



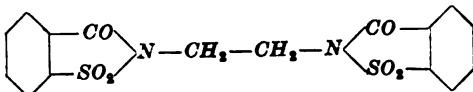
Eckenroth und G. Koerppen, B. 30, 1266),

N-Oxyäthylsaccharin,



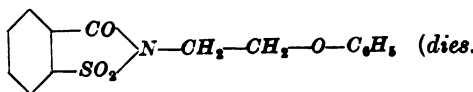
B. 30, 1266),

N-Äthylendisaccharin,



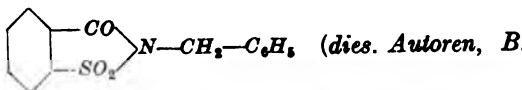
(dies. Autoren, B. 30, 1265),

N-Phenoxyäthylsaccharin,



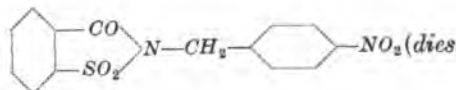
Autoren, B. 30, 1268),

N-Benzylsaccharin,



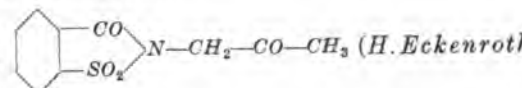
29, 1048),

N, *p*-Nitrobenzylsaccharin,



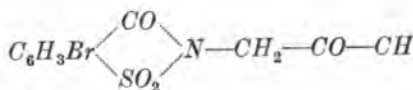
Autoren, B. 29, 1049), alle geschmacklos.

N-Acetonylsaccharin,



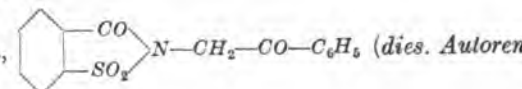
und K. Klein, B. 29, 330),

N-Acetonyl-*o*-Bromsaccharin,



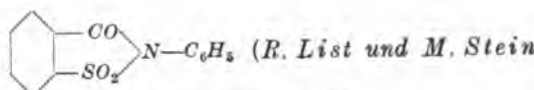
(dies. Autoren, B. 29, 330),

N-Phenacylsaccharin,

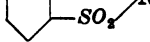


B. 29, 331), geschmacklos.

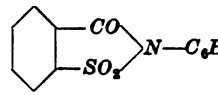
N-Phenylsaccharin,

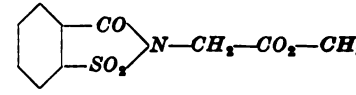


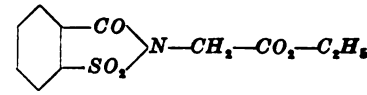
B. 31, 1658; W. Sternberg, l. c. 254), geschmacklos.

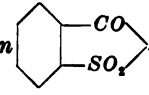
N-*o*, *m*, *p*-*Triglylsaccharin*,  (C. E. Coates und
 C. E. Coates, *Am.* **17**, 322, 324, 326; W. Sternberg, *l. c.* 257),
 geschmacklos.

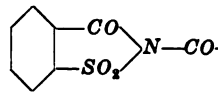
Es ist bei Sternberg nicht ersichtlich, welche Substanz gemeint ist.

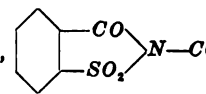
N-*Pikrylsaccharin*, 
 (H. Eckenroth und
 G. Koerppen, *B.* **30**, 1269),

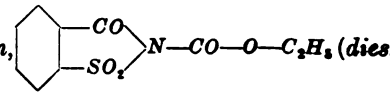
N-*Essigsäuremethylester-saccharin*, 
 (dies. Autoren, *B.* **30**, 1267),

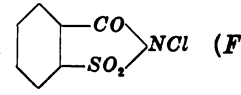
N-*Essigsäureäthylester-saccharin*, 
 (dies. Autoren, *B.* **30**, 1267), geschmacklos.

N-*Mercaptoäthylsaccharin* 
 (H. Ecken-
 roth, *C.* **1897**, I, 235; W. Sternberg, *l. c.* 260), geschmacklos.

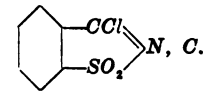
N-*Acetylsaccharin*, 
 (H. Eckenroth und
 G. Koerppen, *B.* **29**, 1050),

N-*Benzoylsaccharin*, 
 (dies. Autoren *B.* **30**,
 1267),

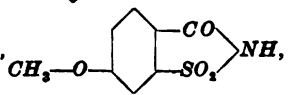
N-*Carbonsäureäthylester-saccharin*, 
 (dies.
 Autoren, *B.* **30**, 1267), geschmacklos.

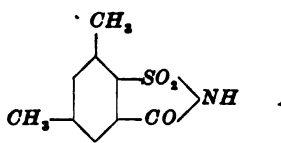
Saccharinchlorid, 
 (Fr. D. Chattaway, *P. Ch.*
S. **21**, 284; *Soc.* **87**, 1882), nicht süß.

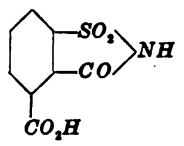
Von folgenden Saccharinderivaten wird bedauerlicherweise der Ge-
 schmack nicht angegeben:

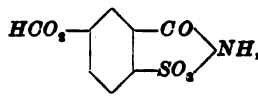
Pseudochlorsaccharin, 
 C. Maselli, *G.* **30**, II, 529.

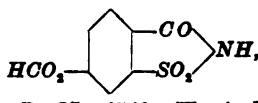
Pseudosaccharinamid,  N, J. A. Jesurun, B. 26, 2288.

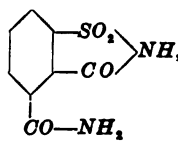
p-Methoxysaccharin,  NH, R. M. Parks, Am. 15, 332, P. R. Moale, Am. 20, 288.

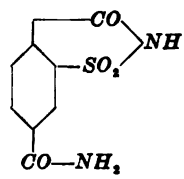
Dimethylsaccharin,  NH L. B. Hall und I. Remsen, Am. 2, 131.

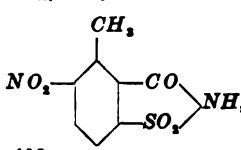
Phthalsulfinid, Saccharin-o-carbonsäure,  NH + 2 H₂O, I. Remsen und N. Stokes, Am. 6, 262, 268.

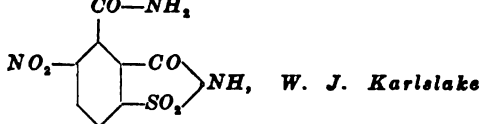
Isophthalsulfinid, Saccharin-m-carbonsäure,  NH, I. Remsen und R. D. Coale, B. 12, 1437.

Terephthalsulfinid, Saccharin-p-carbonsäure,  NH, L. B. Hall und I. Remsen, B. 12, 1433; O. Weber, B. 25, 1740; W. A. Noyes und Ch. Walker, Am. 9, 93.

Saccharin-o-carbonsäureamid,  NH, C. W. Moulton, Am. 13, 200.

Saccharin-p-carbonsäureamid,  NH, P. Schoop, B. 14, 223; I. Remsen und W. Burney, Am. 2, 409, 413.

4-Nitro-5-methylsaccharin,  NH, W. J. Karlslake und P. A. Bond, Am. Soc. 31, 405, 409.



XVI. Nitrile.

Unter den Nitrilen finden sich viele süß schmeckende Substanzen, zumal in der aromatischen Reihe. Die Cyangruppe beeinflusst zweifellos den Geschmack in entscheidender Weise, so daß eine Zusammenstellung der CN-haltigen Verbindungen angebracht ist.

Darstellung.

Folgende Verfahren kommen für uns in Betracht:

1. Man destilliert Amide mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Phosphorsäureanhydrid (J. Dumas, F. Malaguti und Leblanc, *A.* **64**, 333). Die Methode ist namentlich zur Herstellung aliphatischer Cyanide (Capronitril, Malonsäurenitrile usw.) geeignet.

2. Man kocht eine Halogenverbindung in alkoholischer Lösung mit Cyankalium (Williamson, *J. pr.* **61**, 60). So gewinnt man z. B. Adipinsäurenitril aus Tetramethylenbromid.

3. Man lagert Blausäure an Aldehyde und Ketone an, um zu Oxynitrilen (Milchsäurenitril, Chloralcyanhydrat, α -Oxy-n-buttersäurenitril, Mesoweinsäurenitril, Mandelsäurenitril usw.) zu gelangen (conf. Fr. Urech, *A.* **164**, 258). Zweckmäßig übergießt man gepulvertes Cyankalium mit einer ätherischen Lösung des Aldehyds (Ketons) und läßt unter guter Kühlung und energischem Rühren konz. Salzsäure langsam zutropfen. In äußerst bequemer Weise erhält man aber die Cyanhydrine aus den Bisulfitverbindungen der Aldehyde (Ketone), da sich diese mit Cyankalium in glatter Reaktion umsetzen (Hofmann und Schoetensack, Gernsheim a. Rh., *D.R.P.* 85 230, *Kl.* **12**, 27. März 1895). Nach deren Beendigung muß man die Nitrile schnell von der Salzlösung trennen, um Zersetzungen zu vermeiden.

4. Nitrile ungesättigter Säuren gewinnt man aus den Cyanhydrinen durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid (L. Henry, *Bl. B.* [3] **36**, 32), z. B. α -Methylacrylsäurenitril, β -Isopropylacrylsäurenitril.

5. Man entzieht Aldoximen die Elemente des Wassers, indem man sie mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. Wenn die betreffenden Aldehyde leicht zugänglich sind, ist dieses Verfahren empfehlenswert, weil es mit recht guten Ausbeuten zum Ziele führt, zumal in der aromatischen Reihe. Auch die Gewinnung der Oxime geht meist quantitativ vor sich. Die Ausführung der Reaktion erfordert keine Vorsichtsmaßregeln. (Darstellung von Furfurnitril, Cyanphenolen, Piperonylsäurenitril, Anisonitril.)

der Sandmeyerschen Reaktion durch CN ersetzt (Tr. Sandmeyer, B. 17, 2653). Man stellt eine Kupfercyanürlösung her, indem man zu einer Kupfersulfatlösung eine Cyankalilösung gibt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. In die mäßig erwärmte Flüssigkeit läßt man eine aus der Base in salzsaurer Lösung bereitete Diazolösung einfließen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung bildet sich das Nitril. Man erwärmt noch kurze Zeit und treibt es dann mit Wasserdampf über. Darstellung von m- und p-Tolunitril, o- und p-Äthoxybenzonitril.

Unter den Nitrilen, besonders der Fettreihe, sind viele, die keine Geschmacksempfindung auslösen, sondern nur die Tastorgane irritieren. Man findet häufig die Angaben stechend, brennend, scharf, ätzend usw.

Unter den aliphatischen Nitrilen überwiegt der bittere Geschmack. Süß schmecken folgende Substanzen:

- n-Capronitril, S. 724,
- β -Isopropylacrylsäurenitril, S. 724,
- α -Oxy-n-buttersäurenitril, S. 725,
- β -Oxy-n-buttersäurenitril, S. 726,
- Perchlorcyanpropionamid, S. 140, 726,
- Propionylmilchsäurenitril, S. 426, 726,
- Diacetylmilchsäurenitril, S. 725.

Unter den aromatischen Nitrilen überwiegt durch- aus der Süßgeschmack, den ich bei mehreren zuerst beobachtet habe:

- m-Tolunitril, S. 727,
- p-Tolunitril, S. 727,
- Furfurnitril, S. 728,
- o-Cyanbenzolsulfochlorid, S. 728,
- m-Cyanphenol, S. 728,
- p-Cyanphenol, S. 728,
- Nitro-m-cyanphenol, S. 158, 274, 728,
- Anisonitril, S. 728,
- Piperonylsäurenitril, S. 729,
- m-Aminobenzonitril, S. 729,
- m-Amino-p-tolunitril, S. 729,
- r-Cyan-3-amino-4-benzylalkohol, S. 730,
- m-Cyanaminophenylharnstoff, S. 690, 730.

Homologie des Geschmacks beobachtet man z. B. bei Methyl-, Äthyl- und Isopropylmalonitril, welche bitter schmecken, bei den Acetylestern des α -Oxybuttersäure-, Oxyisovaleriansäure-, Oxyisobutyl- essigsäure- und Oxycaprylsäurenitrils (bitter), beim Sinamin und Äthylsinamin (bitter); α -Cyanpropionamid, -butyramid, -valeramid, -isovaleramid und -isobutylacetamid sind geschmacklos, m-Aminobenzo- und m-Amino-p-tolunitril süß.

m-Aminobenzonitril (m-Amino-p-tolunitril) und 1-Cyan-3-amino-4-benzylalkohol schmecken süß, α -Cyanobenzyl-anthranilsäure und -sulfanilsäure bitter und kressenartig.

Der Geschmack isomerer Verbindungen ist mehrfach verschieden:

- α -Oxy-n-buttersäurenitril: süßlich-bitter, S. 725,
- β -Oxy-n-buttersäurenitril: süßlich, S. 726,
- γ -Oxy-n-buttersäurenitril: scharf beißend, S. 726;
- Propionylmilchsäurenitril: süß, S. 726,
- α -Cyanpropionsäureäthylester: fad, S. 432, 726;
- o-Tolunitril: brennend, S. 727,
- m-Tolunitril: deutlich süß, S. 727,
- p-Tolunitril: stark süß, S. 727;
- o-Cyanphenol: stark ätzend, S. 728,
- m-Cyanphenol: süß, S. 728,
- p-Cyanphenol: etwas süß, S. 728;
- Platinammonrhodanat: bitter, S. 723,
- isomeres Platinammonrhodanat: geschmacklos, S. 723.

Verschiedener Geschmack stereoisomerer Verbindungen wird in diesem Kapitel nur einmal beobachtet: Diacetylmesoweiensäurenitril schmeckt süß; Diacetyltraubensäurenitril ist geschmacklos.

Im aromatischen Gebiet sind anscheinend m- und p-Verbindungen durch süßen Geschmack vor den Isomeren der o-Reihe ausgezeichnet (Tolunitrile, S. 727; Cyanphenole, S. 728). Die Nitrogruppe zeigt die oft erwähnte Eigenschaft, den süßen Geschmack¹ zu vernichten (Nitropiperonylsäurenitril) oder ihm bitteren beizumischen (Nitrom-oxybenzonitril, S. 728). Die Aminogruppe beeinträchtigt den Süßgeschmack nicht, wenn sie in das Molekül des p-Tolunitrils eintritt (m-Amino-p-tolunitril, S. 729), eine Erscheinung, die vielfache Analogien aufweist (siehe S. 107).

Das Kapitel enthält mehrfach Unstimmigkeiten, die noch der Erklärung harren. So schmeckt Anisonitril süß, das homologe p-Äthoxybenzonitril bitter, Acetylmilchsäurenitril scharf, das homologe Propionylmilchsäurenitril süß. Piperonylsäurenitril schmeckt süß, während das so ähnliche Dimethylprotocatechusäurenitril geschmacklos ist.

Leider ist von den meisten interessanten Nitrilen, besonders Oxy-nitrilen der aliphatischen und aromatischen Reihe, der Geschmack nicht bekannt.

1. Aliphatische Nitrile.

Cyan, Oxalsäurenitril, CN—CN (Gay-Lussac, Gilberts Annalen **53**, 139; W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., **1905**, 203), bitter. Man glüht Cyanquecksilber.

Blausäure, HCN (W. Sternberg, Arch. f. Anat. und Physiol., Phys. Abt., **1905**, 203; Darst. Fr. Wöhler, A. **73**, 219; J. Wade und L. C. Panting, Soc. **73**, 255). 1—2 mg schmecken intensiv bitter.

Schwefelsäure und 14 Teilen Wasser. Man läßt eine kalte Mischung gleicher Volume konz. Schwefelsäure und Wasser auf Cyankaliumstücke tropfen.

Kaliumcyanid, KCN (Fehling, III, 926), *alkalisch* bitter.

Quecksilbercyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Schmidt, I, 802; Fehling, V, 1110), *widerlich* bitter (S.); bitter und *metallisch* (F.).

Athylaminquecksilbercyanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ (G. Kohl und A. Swoboda, A. 83, 342), *unangenehm metallisch*.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{HCN}$ (Schmidt, I, 815), stark sauer. *Natriumsalz*, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (W. Sternberg, Arch. f. Anatom. und Physiol., Phys. Abt., 1904, 502), *adstringierend*.

Cobaltcyanwasserstoffsäure, $\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{HCN} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (C. Zwen-ger, A. 62, 157), stark sauer.

Iridiumcyankalium, $\text{Ir}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ (C. Claus, J. 1855, 445), bitterlich-salzig. Man schmilzt 1 Teil Iridiumsalmiak mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Cyankalium 10—15 Minuten lang und löst die Schmelze in $1\frac{1}{2}$ Teilen siedendem Wasser.

Rutheniumcyanwasserstoff, $\text{Ru}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{HCN}$ (C. Claus, J. 1855, 446), stark sauer und *etwas schrumpfend*.

Carbonylferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{H}_2$ (J. A. Muller, A. ch. [6] 17, 94), erst sauer, *dann zusammenziehend*. Aus Mutterlaugen von der technischen Darstellung des Cyankaliums.

Eisenrhodanür, $\text{Fe}(\text{CNS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (C. Claus, A. 99, 49), bitter, *zugleich tintenhaft*.

Kaliumplatinrhodanat, $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{KSCN}$ (G. B. Buckton, A. 92, 281), *ungemein ekelerregend*.

Platinammonrhodanat, $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{SCN}$ (W. Skey, Chem. N. 30, 25), bitter. Man digeriert Platinammonchlorid mit Alkali-rhodanatlösung und läßt nach erfolgter Lösung verdunsten.

Isomeres Platinammonrhodanat $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{SCN}$ (W. Skey, Chem. N. 30, 25), *geschmacklos*.

Mellonwasserstoff $(\text{NH})_3(\text{CN})_2\text{N}$ (J. Liebig, A. 95, 270), stark sauer.

Mellonkalium, $\text{C}_9\text{N}_{13}\text{K}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (J. Liebig, A. 95, 271). „Die Auflösung des Mellonkaliums in Wasser schmeckt ebenso bitter wie schwefelsaures Chinin.“ Man schmilzt 7 Teile Rhodankalium mit 3 Teilen Antimonchlorür zusammen.

Fulminursäure, $\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH—CO—NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CN} \end{array}$, sauer, siehe S. 657.

Acetonitril, $\text{CH}_3\text{—CN}$ (G. B. Buckton und A. W. Hofmann, A. 100, 130), *aromatisch stechend, aber nicht unangenehm*.

Isobutylycyanid, *Valeronitril*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CN}$ (A. Schlieper, A. 59, 15; G. Guckelberger, A. 64, 74; H. Schwanert, A. 102, 228), *brennend aromatisch (Schl.)*; *aromatisch bitter und brennend (G.)*; *scharf gewürzhaft (Schw.)*.

Äthylacetonitril, Cyclopropancarbonsäurenitril, $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH-CN}$

(L. Henry, R. 18, 228; Bl. B. [3] 36, 34), *stechend*.

n-Capronitril, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CN}$ (L. Henry, Bl. B. 1905, 161), süß *stechend*. Man erwärmt 23g Capronamid mit 35g Phosphorsäureanhydrid.

Onanthonitril, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-CN}$ (L. Henry, Bl. B. 1905, 158), *sehr unangenehm*.

Myricylcyanid, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{-CN}$ (L. v. Pieverling, A. 183, 357), *geschmacklos*.

γ -Chlorbutyronitril, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ (L. Henry, C. r. 101, 1158; Bl. B. [2] 45, 341), bitter; *stechend*.

α -Chlorisopropylacetonitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHCl-CN}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36, 27), *sehr stechend*.

α -Chlorisobutylacetonitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CHCl-CN}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36, 28), *stechend*

α -Chlorcapronitril, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CHCl-CN}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36, 30), *unangenehm ranzig*.

Allylcyanid, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CN}$ (H. Will und W. Körner, A. 125, 272; L. Henry, Bl. B. [3] 36, 34), *brennend gewürzhaft* (W. v. K.); *stechend* (H.).

α -Methylacrylsäurenitril $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CN} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36,

32), bitter *stechend*. Aus Acetoncyanhydrin mit Phosphorsäureanhydrid.

β -Dimethylacrylsäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CN}$ (L. Henry, Bl. B. [3] 36, 35), *sehr stechend*.

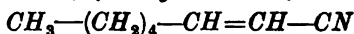
β -Isopropylacrylsäurenitril, γ -Dimethylcrotonitril,



(L. Henry, Bl. B. [3] 36, 38), *stechend*, mehr oder weniger süßlich. Aus Amylidencyanhydrin $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH(OH)-CN}$ mit Phosphorsäureanhydrid.

Es wäre wichtig, den Geschmack der zugehörigen Säure kennen zu lernen; Dimethylacrylsäure, deren Nitril vor diesem steht, schmeckt süßlich (S. 303).

n-Amylacrylsäurenitril, γ -Butylcrotonitril,



(L. Henry, Bl. B. [3] 36, 41), *unangenehm, brechreizend*.

Malonitril, $\text{CN-CH}_2\text{-CN}$ (L. Henry, C. r. 102, 1394), *geschmacklos*.

Methylmalonitril, $\text{CH}_3\text{-CH(CN)}_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 686), bitter. Eine sorgfältige Mischung von Methylmalonamid und Phosphorsäureanhydrid (mol. Mengen) wird im Ölbad erhitzt. Das Nitril destilliert ab.

Äthylmalonitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH(CN)}_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 688), bitter, *sehr stechend*. Darstellung analog der des Methylmalonitrils.

n-Propylmalonitril, $C_3H_7-CH(CN)_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 689), *stechend, leicht brennend.*

Isopropylmalonitril, $(CH_3)_2CH-CH(CN)_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 690), *bitter, stechend, charakteristisch.*

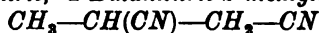
Allylmalonitril, $C_3H_5-CH(CN)_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 670), *bitter, lange anhaftend.*

Isobutylmalonitril, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CN)_2$ (L. Henry, Bl. B. [3] 18, 692), *stechend, leicht brennend.*

Äthylencyanid, Bernsteinsäurenitril, $CN-CH_2-CH_2-CN$ (M. Simpson, A. 121, 155), *scharf und unangenehm.*

Substanz war zweifellos unrein.

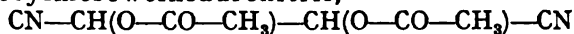
Brenzweinsäurenitril, 4-Butannitril-2-methylnitril,



(M. Simpson, A. 121, 161), *scharf.*

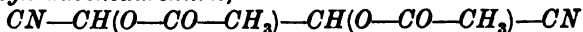
Adipinsäurenitril, $CN-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ (L. Henry, Bl. B. 1901, 368), *bitter brennend.*

Diacetylmeso-weinsäurenitril,



(Fr. Pollak, M. 15, 469), *schwach süß.* Man erhitzt eine alkoholische Glyoxallösung mit alkoholischer Blausäure 1 Stunde auf 80–90°. Dann dampft man den Alkohol im Vakuum ab und nimmt den erstarrenden Rückstand in viel Äther auf. Die Lösung wird mit Calciumchlorid und Pottasche getrocknet und verdunstet. Es scheiden sich Krystalle von Meso-weinsäurenitril ab. Dieses wird mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden auf ca. 60° erhitzt. Man dunstet das Anhydrid ab und krystallisiert die Diacetylverbindung aus Äther um.

Diacetyltraubensäurenitril,



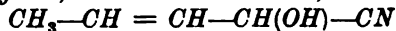
(Fr. Pollak, M. 15, 482), *völlig geschmacklos.* Aus den Laugen von Meso-weinsäurenitril erhält man ein rohes Traubensäurenitril, das acetyliert wird.

Milchsäurenitril, $CH_3-CH(OH)-CN$ (M. Simpson und A. Gautier, A. 146, 254), *bitter und scharf.* Man läßt gleiche Volume Aldehyd und wasserfreie Blausäure 10–12 Tage bei 20–30° stehen.

Trichlormilchsäurenitril, Chloralcyanhydrin, $CCl_3-CH(OH)-CN$ (C. Bischoff und A. Pinner, B. 5, 113; A. Pinner, B. 17, 1997), *penetrant bitter.* Man läßt die Lösung von 1 T. Chloralhydrat und 1 T. 10–12 proz. Blausäure 1 Tag stehen, digeriert dann mehrere Stunden am Kühler und verdunstet hierauf auf dem Wasserbade.

Chloralderivate schmecken — wenn überhaupt — bitter.

Crotonalcyanhydrin, Pentan-2-ol-4-nitril-5,



(R. Fittig und M. Fr. Schaak, A. 209, 34), *brennend.*

α -Oxy-n-buttersäurenitril, α -Cyanpropylalkohol, Propionaldehyd-cyanhydrin, $C_2H_5-CH(OH)-CN$ (L. Henry, Bl. B. [3] 35,

α-Cyan-n-valeramid, $CN-CH(C_2H_7)-CO-NH_2$, geschmacklos, siehe S. 659.

α-Cyan-isovaleramid, $CN-CH(C_3H_7)-CO-NH_2$, geschmacklos, siehe S. 659.

α-Cyan-isobutylacetamid, $CN-CH(C_4H_9)-CO-NH_2$, geschmacklos, siehe S. 659.

Sinamin, Allylcyanamid, $C_3H_5-NH-CN$ (H. Will, A. 52, 24; Darst. R. Andreasch, M. 2, 780), stark und anhaltend bitter, ähnlich dem Thiosinamin. Eine wässrige Lösung von Allylthioharnstoff wird mit Quecksilberoxyd geschüttelt, bis die Flüssigkeit ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt.

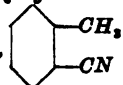
Äthylsinamin, Äthylallylcyanamid, $CN-N \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ (Hinterberger,

A. 83, 348), sehr bitter. Man erwärmt a,b-Äthylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat und Kalilauge.

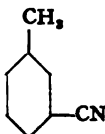
Cyaniminodicarbonsäurediäthylester, $CN-N(CO_2-C_2H_5)_2$, brennend, siehe S. 698.

2. Aromatische Nitrile.

Benzonitril, C_6H_5-CN (Fehling, I, 1145), brennend.

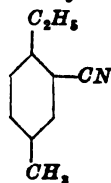
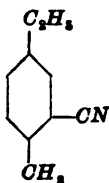
* *o-Tolunitril*,  (Darst. E. Cahn, C. Liebermann und

St. v. Kostanecki, A. 240, 280; E. L. Cahn B. 19, 756), brennend, nach bitteren Mandeln.

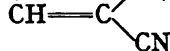
* *m-Tolunitril*,  (Darst. K. Buchka und F. Schachte-

beck, B. 22, 841), deutlich süß, schwach nach bitteren Mandeln. Darstellung aus m-Toluidin nach Sandmeyer. Man wendet das $1\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge an Kupfercyanür an. Die Lösungen vom Kupfersulfat und Cyankalium werden bei gewöhnlicher Temperatur gemischt.

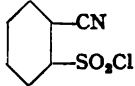
* *p-Tolunitril*, $CH_3-C_6H_4-CN$ (Darst. A. Pinner und N. Caro, B. 27, 3275), aromatisch, äußerst süß. Darstellung aus p-Toluidin nach Sandmeyer.

p-Äthyltolunitril,  oder  (G. Defren, B. 28,

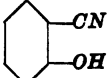
2651), scharf beißend.

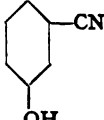


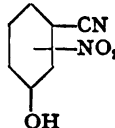
B. 14, 1059; Darst. P. Douglas, B. 25, 1313; A. Pinner, B. 25, 1415), süßlich. Man erwärmt Furfurol gelinde mit Hydroxylamin, behandelt das Reaktionsprodukt mit warmem Äther, löst dessen Verdunstungsrückstand in warmem Essigsäureanhydrid und neutralisiert sofort mit Sodalösung. Oder man erhitzt das Oxim mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig zum Kochen, kocht ca. 1 Stunde, verdünnt, macht mit Natronlauge alkalisch und äthert aus.


o-Cyanbenzolsulfochlorid,  (H. Bradshaw, Am.

35, 335; A. J. Walker und E. Smith, Soc. 89, 350; Darst. J. A. Jesurun, B. 26, 2288), schwach süß. „It has a slightly sweetish taste, but much less pronounced than that of saccharin.“ 30 g Saccharin werden mit 70 g Phosphorpentachlorid 1½ Stunden auf 120—140° erwärmt. Man gießt auf Eis und äthert aus. Unverändertes Saccharin wird mit sehr verdünnter Sodalösung entfernt.

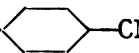
o-Cyanphenol,  , stark ätzend, nicht süß.

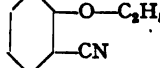
m-Cyanphenol,  , süß, siehe S. 274.

Nitro-m-cyanphenol,  , bitter-süß, siehe S. 158, 274.

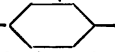
* p-Cyanphenol,  , etwas süß, siehe S. 274.

Benzaldehyd-cyanhydrin, Mandelsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(OH)—CN}$ (Fehling, I, 1162, Darst. A. Spiegel, B. 14, 239; chem. Fabr. vorm. Hofmann und Schoetensack, Gernsheim a. Rh., D.R.P. 85 230, Kl. 12, 27. März 1895), bitter. 1. Zu Cyankalium, das man mit etwas Wasser angefeuchtet hat, tropft man rauchende Salzsäure (1 Mol) hinzu. 2. Die Natriumbisulfitverbindung des Benzaldehyds wird mit Cyankaliumlösung geschüttelt.

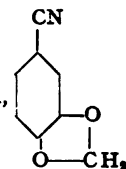
Anisonitril, $\text{CH}_3\text{—O—}$  (J. A. Miller, B. 22, 2790), intensiv süß und gleichzeitig brennend. Anisaldoxim wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid 3—4 Stunden auf ca. 115° erhitzt. Dann wird vorsichtig fraktioniert.

o-Äthoxybenzonitril,  (A. Pinner, B. 23, 2952),

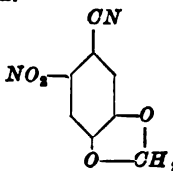
bitter. Aus o-Phenetidin nach Sandmeyer.

p-Äthoxybenzonitril, C_2H_5-O-  (A. Pinner, B. 23, 2953), bitter. Aus p-Phenetidin nach Sandmeyer.

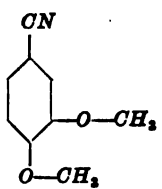
Der Geschmack ist auffallend, weil Anisonitril süß schmeckt.

* Piperonylsäurenitril,  (Darst. E. Marcus, B. 24,

3656), äußerst süß, zugleich nach *Heliotropin*. Man kocht Piperonaloxim 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid.

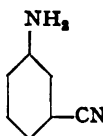
* o-Nitropiperonylsäurenitril,  (Darst. F. Haber,

B. 24, 625), geschmacklos.

* Dimethylprotocatechusäurenitril,  (Darst. F.

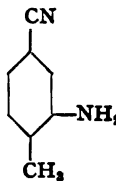
Garelli, G. 20, 700), geschmacklos (Spur bitter?).

Der Mangel an Geschmack ist sehr auffallend, weil das so ähnlich konstituierte Piperonylsäurenitril stark süß schmeckt.

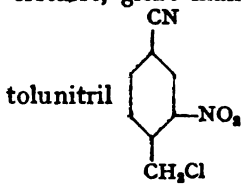
m-Aminobenzonitril,  (W. Sternberg, Arch. f.

Anatom. und Physiol., Physiol. Abt., 1905, 204; Darst. A. W. Hofmann, B. 1, 196; A. Fricke, B. 7, 1321), süß. Aus m-Nitrobenzonitril mit Zinn und Salzsäure.

In der Originalliteratur fand sich keine Geschmacksangabe

m-Amino-p-tolunitril,  (G. Banse, B. 27, 2161), intensiv

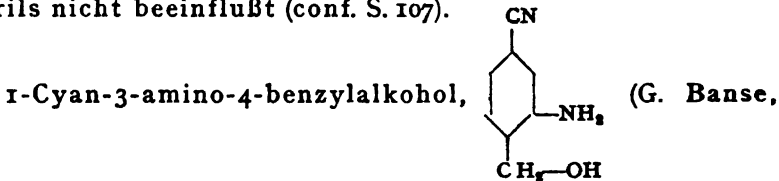
konz. Schwefelsäure. Sobald eine Probe auf Wasserzusatz sofort erstarrt, gießt man in Eiswasser und filtriert das ω -Chlor-nitro-p-



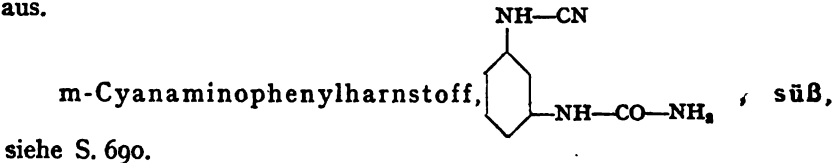
ab. Man erwärmt dann 10 ccm rauchende Salz-


säure mit ca. 5 g granuliertem Zinn und trägt allmählich 2 g des Nitro-körpers ein. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis er gelöst ist, gießt dann vom Zinn ab, übersättigt mit Alkali und äthert die Base aus. Sie dürfte sich aus m-Nitrotolunitril (B. 27, 2161) bequemer erhalten lassen.

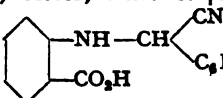
Die Aminogruppe hat den Süßgeschmack des p-Tolunitrils nicht beeinflußt (conf. S. 107).



B. 27, 2167). „Hat fast denselben intensiv süßen Geschmack wie das eben beschriebene Aminocyanol“ (siehe oben). ω -Chlor-nitro-p-tolunitril wird mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung so lange gekocht, als sich noch Kochsalz abscheidet. Das Filtrat erstarrt zu einem Krystallbrei von Cyan-m-nitro-p-benzylacetat, 2 g desselben werden in 1 l kochendem Wasser gelöst. Man gibt 9 ccm n-Natronlauge hinzu, kocht auf und dampft auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Der auskrystallisierte Cyan-m-nitro-p-benzylalkohol wird mit Zinn und Salzsäure, wie bei der vorangehenden Verbindung beschrieben, reduziert. Man übersättigt mit Alkali und äthert die Base aus.

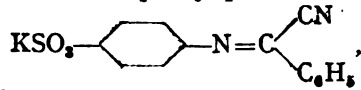


α -Cyanomethyläthylanilin, $\text{CH}_3\text{—CH(CN)—N}$  (Fr. Sachs und M. Goldmann, B. 35, 3325), bitter, siehe S. 482.

α -Cyanobenzylanthranilsäure,  , bitter und kressenartig, siehe S. 621.

bitter und *kressenartig*, siehe S. 643.

Phenyl- μ -cyan-azo-methin-phenyl-p-sulfonsaures Kalium,



kühlend, bitter, S. 643.

n-Propyldicyan-glutaconimid, $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CN}) - \text{CO} \\ \text{C}(\text{CN}) - \text{CO} \end{array} \text{NH}$, bitter siehe S. 679.

Diphenacylcyanessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2)_2 \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, bitter, siehe S. 334.

XVII. Azo- und Azimidverbindungen.

(Azoxy- und Diazoaminverbindungen usw.)

Ein Blick in dieses Kapitel zeigt, daß es der Entdecker der Azokörper, P. Griëß, war, der zuerst den Geschmack von Azo- und Azimidverbindungen beobachtet und bei zahlreichen Angehörigen dieser Familien festgestellt hat, selbst wenn er zu diesem Zwecke stark färbende Substanzen kosten mußte.

Über die Darstellung der Azoverbindungen ist kein Wort zu verlieren. Der Prozeß der Diazotierung einer Base mit Nitrit oder freier salpetriger Säure und die Kupplung mit Phenolen und Phenol-sulfosäuren in alkalischer Lösung ist eine täglich vorgenommene, fast stets glatt verlaufende Operation.

Das wichtigste Verfahren zur Gewinnung von Azimidverbindungen geht von der diazotierten Base aus. Diese wird mit Brom in ein Perbromid übergeführt. Letzteres reagiert mit wässrigem Ammoniak zu dem Azimid.

Aromatische Azoverbindungen schmecken bitter. p-Aminoazobenzolsulfonsäure (S. 735) hat stark süßen Nachgeschmack. Auch 4-Nitro-2-diazophenol (S. 733) schmeckt gleichzeitig süß. Diazoaminomethan (S. 732) und die eigenartig konstituierte Benzenyldioxytetrazotsäure (Kaliumsalz S. 732) schmecken süß.

Oxy- und Amino-azimidverbindungen schmecken süß (S. 737, 738) Azimido-carbon- und -sulfonsäuren bitter (zugleich adstringierend oder sauer).

Der Geschmack ortsisomerer Azimidverbindungen zeigt gewisse Unterschiede:

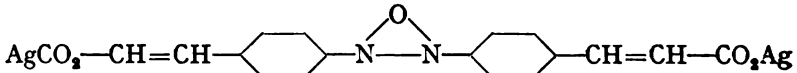
o-Oxyphenylazimid: sehr süß und brennend, siehe S. 274, 737,

m-Oxyphenylazimid: süß und brennend, siehe S. 274, 737.

p-Aminophenylazimid: aromatisch, siehe S. 738.

Der Süßgeschmack der Azimidverbindungen ist recht auffallend. Es sei daran erinnert, daß Natriumazimid ein völliges Analogon des Chlornatriums ist und rein salzig schmeckt.

* p-Azoxyzimtsaures Silber,

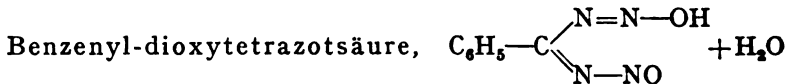


(D. Vorländer, B. **39**, 809), bitter. 10 g p-Nitrozimtsäure, 1,2 g arsenige Säure und 17 g Natriumhydroxyd werden in 150 g Wasser gelöst. Man erwärmt auf 70°, verdünnt, bis das ausgeschiedene Natriumsalz der Azoxyzimtsäure in Lösung gegangen ist, und fällt mit Salzsäure. Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung erhalten.

Dimethyltriazen, Diazoaminomethan, $\text{CH}_3\text{—N=N—NH—CH}_3$ (O. Dimroth, B. **39**, 3905), süß. Man behandelt eine Lösung von Natriumazimid mit Dimethylsulfat und Alkali und leitet das entstehende Methylazid in eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid ein. Das Reaktionsgemisch wird in eine ammoniakalische Salmiaklösung, die mit Äther überschichtet ist, eingegossen. Man äthert aus und isoliert das Dimethyltriazen durch sein Kupfersalz.

* *Diazoaminobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—NH—C}_6\text{H}_5$ (Darst. Th. Curtius, B. **23**, 3035), geschmacklos.

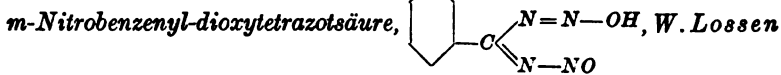
Azoverbindungen.



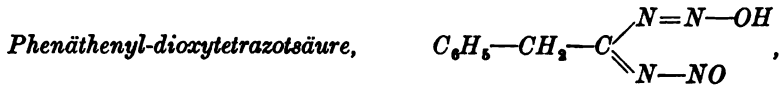
(W. Lossen und F. Mierau, A. **263**, 81; W. Lossen und M. Groneberg, A. **297**, 325). Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{N=N—OK} \\ \diagdown \text{N—NO} \end{array}$, süß.

Zu einer auf 60—70° erwärmten Lösung von 20 g Benzenylamidinchlorhydrat in 100 ccm Wasser fügt man eine Lösung von 8 g Kaliumnitrit in 75 ccm Wasser und tropft dann 20 ccm Salpetersäure ($d = 1,2$) hinzu. Es scheidet sich das Benzenylamidinsalz aus. Aus diesem erhält man das Kaliumsalz durch Zusatz von Kalilauge — Benzenylamidin wird ausgeäthert — oder durch Behandlung mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung.

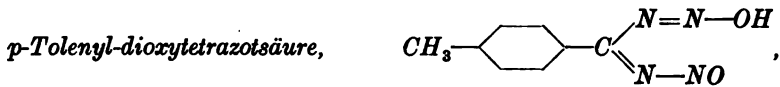
Von den folgenden Analogon der Benzenyldioxytetrazotsäure bzw. ihren Salzen wird kein Geschmack angegeben:



und *M. Neubert*, *A.* **263**, 87.

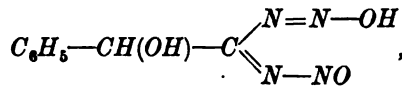


W. Lossen und *Cl. Lossen*, *A.* **263**, 92.



W. Lossen, *Fr. Heß*, *C. Kirschnick* und *P. Schneider*, *A.* **297**, 349.

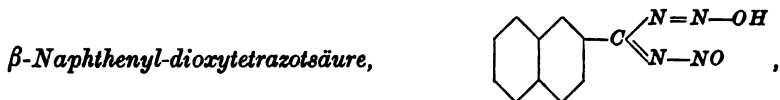
Phenylglykolenyl-dioxytetrazotsäure,



W. Lossen und *Fr. Bogdahn*, *A.* **297**, 371.

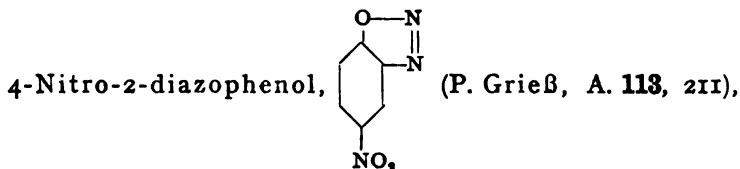


W. Lossen und *Fr. Bogdahn*, *A.* **297**, 378.



W. Lossen und *G. Grabowski*, *A.* **297**, 380.

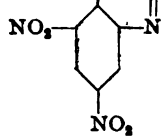
Auch von den vielen Oxytetrasäuren, welche *W. Lossen* mit seinen Mitarbeitern beschrieben hat (*A.* **263**, 97 ff.; *A.* **298**, 54 ff.), ist der Geschmack nicht bekannt.



süßlich-bitter. Man leitet salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von 4-Nitro-2-aminophenol.

Substanz verdankt ihren Süßgeschmack dem *p*-Nitrophenol, die Bitterkeit der Azogruppe. Es tritt eine Kombination zweier geschmackbildenden Komponenten ein.

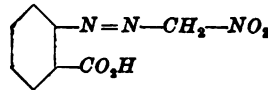
4,6-Dinitro-2-diazophenol,



(P. Grieß, A. 113,

207), schwach bitter. Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure ein.

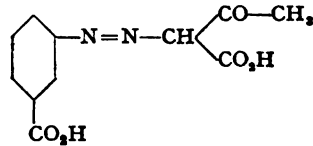
Nitromethan-m-azobenzoësäure,



(P. Grieß,

B. 18, 961), fast ganz geschmacklos.

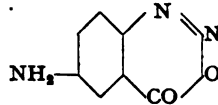
Acetessig-m-azobenzoësäure,



(P. Grieß,

B. 18, 962), bitter. Man kuppelt m-Diazobenzoësäure-sulfat mit Acetessigester bei Gegenwart von Kalilauge.

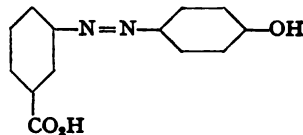
5-Amino-2-diazobenzoësäure,



+ 3H2O (P. Grieß,

B. 5, 200; 17, 604), sehr bitter. Man trägt überschüssige 2,5-Diaminobenzoësäure in kochende verdünnte Salzsäure ein, läßt erkalten und versetzt das Filtrat mit so viel Natriumnitritlösung, daß eben freie salpetrige Säure auftritt.

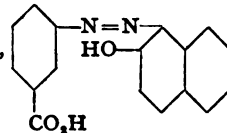
p-Phenol-m-azobenzoësäure,



(P. Grieß,

B. 14, 2033), bitter. Man kuppelt m-Diazobenzoësäure-nitrat mit einer Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge. Nach einiger Zeit fällt man mit Salzsäure.

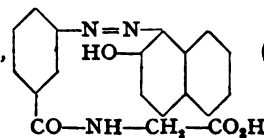
2-Naphthol-1, m-azobenzoësäure,



(P. Grieß,

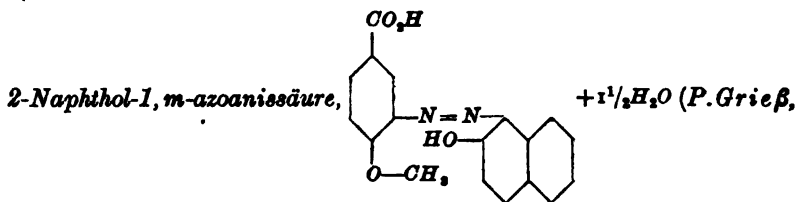
B. 14, 2035), schwach bitter. Man kuppelt m-Diazobenzoësäure-nitrat mit β -Naphthol (1 Mol) in stark alkalischer Lösung.

2-Naphthol-1, m-azohippursäure,



(P. Grieß,

mit β -Naphthol in alkalischer Lösung.

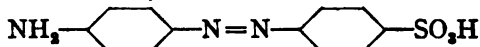


B. 14, 2039), fast ganz geschmacklos.



(R. Schmitt, A. 120, 156; W. Lenz, A. 181, 24), sehr bitter. In eine alkoholische Lösung von 3,5-Dibrom-4-sulfanilsäure leitet man salpetrige Säure ein.

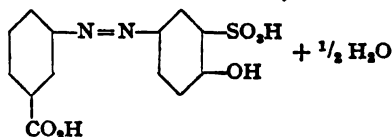
4-Aminoazobenzol-4-sulfonsäure,



(I. P. Grieb, B. 15, 2187; 2. J. V. Janowsky, M. 4, 282), erst geschmacklos, dann schwach bitter, dann stark süß. 1. Man versetzt eine wässrige Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit (2 Mol.) Anilin. Nach 24 Stunden filtriert man ab und entzieht dem Niederschlag beigemengtes Diazoaminobenzol durch kalten Äther. Die Säure wird durch das Ammonsalz gereinigt. 2. Man erwärmt p-Aminoazobenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 100° .

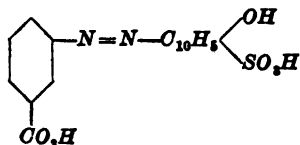
* p-Aminoazotoluol ergibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine nicht süß schmeckende Sulfonsäure.

o-Phenolsulfonsäure-m-azobenzoësäure,

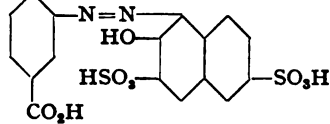


(P. Grieb, B. 14, 2033), sauer und zusammenziehend. Man kuppelt m-Diazobenzoësäure-nitrat mit o-Phenolsulfonsäure in alkalischer Lösung.

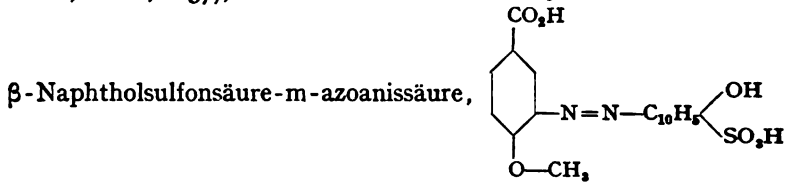
β -Naphtholsulfonsäure-m-azobenzoësäure,



(P. Grieb, B. 14, 2036), fast ganz geschmacklos.

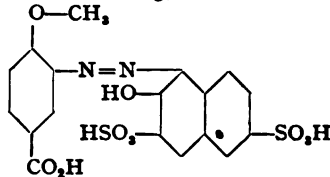


(P. Grieb, B. 14, 2037), sauer und zusammenziehend.



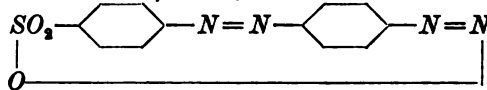
(P. Grieb, B. 14, 2039), schwach sauer und zusammenziehend. 3-Diazoanissäure-nitrat wird mit β -Naphtholsulfonsäure in alkalischer Lösung gekuppelt.

2-Naphthol-3,6-disulfonsäure-3, m-azoanissäure,

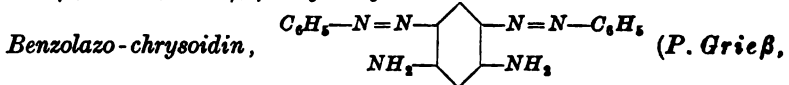


(P. Grieb, B. 14, 2040), sauer und zusammenziehend. Man kuppelt Diazoanissäure-nitrat mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure in alkalischer Lösung.

Diazo-4-azobenzol-4'-sulfonsäure,

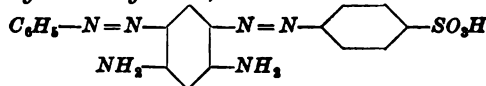


(P. Grieb, B. 15, 2186), fast ganz geschmacklos.

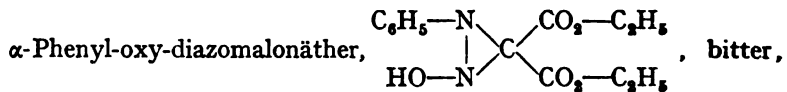


B. 16, 2028), fast ganz geschmacklos.

p-Sulfophenyl-azo-chrysoidin,



(P. Grieb, B. 16, 2032), geschmacklos.



siehe S. 438.

Alle Malonesterderivate schmecken bitter, siehe S. 434.

Hippurazid, $C_6H_5-CO-NH-CH_2-CO-N \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$ (Th. Curtius,

J. pr. N.F. 52, 253), brennend.

Th. Curtius hat mit seinen Mitarbeitern zahlreiche Säureazide beschrieben, ohne ihren Geschmack anzugeben.

o-Oxyphenylazimid, $2 \text{ } \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$, sehr süß und brennend, siehe S. 274.

m-Oxyphenylazimid, $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N}_2 \end{matrix}$, süß und brennend, siehe S. 274.

p-Oxyphenylazimid, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2$, sehr süß, siehe S. 275.

m-Aminodiazobenzolimid, m-Aminotriazobenzol, $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \\ // \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{N} \end{matrix}$
(P. Grieb, B. 18, 963), anfangs zuckerartig, hinterher aber äußerst

stark beißend. m-Phenylenoxaminsäure $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ gibt mit

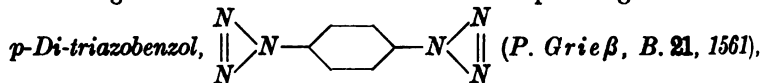
Salzsäure und Kaliumnitrat die Diazoverbindung $\begin{matrix} \text{N}=\text{N}-\text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$,

diese das Perbromid $\begin{matrix} \text{N}=\text{NBr}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, dieses mit Ammoniak das

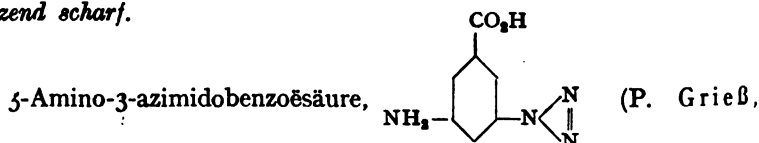
Azimid $\begin{matrix} \text{N}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, dieses schließlich mit konz. Salz-

säure das m-Aminodiazobenzolimid $\begin{matrix} \text{N}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$.

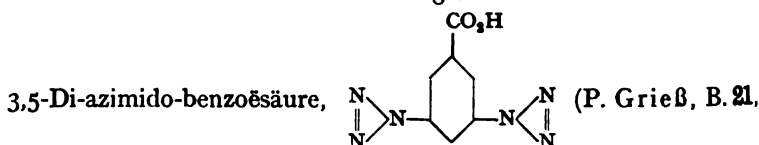
B. 21, 1560), *aromatisch* süß. Substanz wird ganz analog der isomeren m-Verbindung erhalten. Sie wird mit Wasserdampf übergetrieben.



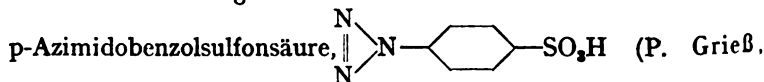
kratzend scharf.



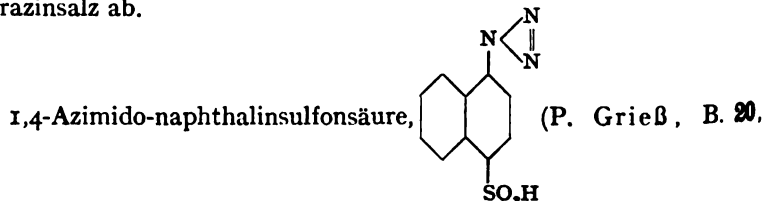
B. 21, 1563), schwach säuerlich und zugleich etwas bitter. Man kocht m-Triazooxalaminobenzoësäure mit Kalilauge.



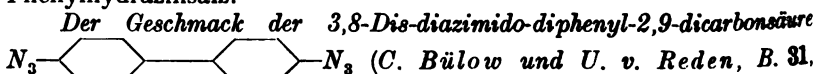
1564), *kratzend* bitter. m-Amino-azimidobenzoësäure wird diazotiert, in das Perbromid übergeführt und dieses mit Ammoniak behandelt.



B. 20, 1530), anfangs sauer, dann bitter *und zusammenziehend*. Phenylhydrazinsalz, $N_3-C_6H_4-SO_3H \cdot C_6H_5-N_2H_3 + H_2O$: *ekelerregend* bitter. Die wässrige Lösung von 1 T. Phenylhydrazin wird in 1 T. *p*-Diazobenzolsulfonsäure, die mit der gleichen Menge Wasser zu einem feinen Brei angerührt ist, eingetragen. Es scheidet sich das Phenylhydrazinsalz ab.



1531), sauer *zusammenziehend*, darauf bitter. Man verfährt analog wie bei der vorangehenden Verbindung beschrieben und erhält das Phenylhydrazinsalz.



2578) wird nicht erwähnt.

Über die Beteiligung des Schwefels am Bau von Geschmacksstoffen ist im allgemeinen Teil (S. 70) das Nötige gesagt worden. Die meisten Schwefelverbindungen sind bereits in den vorangegangenen Kapiteln an passender Stelle besprochen worden. Die übrig gebliebenen Gruppen schwefelhaltiger Körper werden im nachfolgenden behandelt, Mercaptane und Thiophenole S. 741, Thioäther und Mercaptale S. 743, Sulfide und Disulfide S. 744, Thioamide S. 745, Thioharnstoffe und Thiobiurete S. 746, Sulfone S. 750. Gleichzeitig soll dieses Kapitel noch einmal zusammenfassend alles anführen, was über den Einfluß des Schwefels auf den Geschmack organischer Verbindungen bekannt ist.

Sulfonsäuren siehe S. 383.

Alkylsulfonsaure Schwermetallsalze siehe S. 384.

Nitrobenzol- und Nitronaphthalinsulfonsäuren siehe S. 161, 173; 167, 175.

Aminosulfonsäuren siehe S. 639.

Phentriazinsulfonsäuren siehe S. 640, 646.

Azo- und Azimidisulfonsäuren siehe S. 390, 731, 735, 738.

Alkylschwefelsäuren und Salze siehe S. 417.

Sulfinsäureester siehe S. 415.

Thiazolcarbonsäureester siehe S. 460.

Xanthogensäureester siehe S. 434, 436.

Sulfamide siehe S. 702, 704.

Sulfonide siehe S. 702, 708.

Thiazole siehe S. 495.

Sulfoniumbasen und Thetine siehe S. 569, 570.

Phosphor-, Arsen-, Antimonverbindungen siehe S. 419, 567, 568.

Methylsulfate von Ammoniumbasen siehe S. 550ff, 572.

Die noch zur Besprechung kommenden Schwefelverbindungen — **Mercaptane und Thiophenole, Thioäther und Mercaptale, Sulfide und Disulfide, Thioamide, Thioharnstoffe und Thiobiurete** — **schmecken ausnahmslos bitter.** Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat (S. 473) schmeckt gleichzeitig süßlich. Über den Geschmack der wenigen Sulfone läßt sich keine Regel aufstellen.

Einfluß der Bindungsart des Schwefels auf den Geschmack.

1. Wenn der Schwefel eine Äthingruppe im Ringsystem erhält wie im Thiophen oder Thiazol —, dann sind seine spezifischen Eigenschaften wie chemisch so auch physiologisch maskiert. Thiophenverbindungen ähneln entsprechenden Benzolabkömmlingen, den Pyridinen, Benzthiazole den Chinolinen. So kommt es, thiophen ebenso süß wie Nitrobenzol schmeckt, und daß Acetoximacetsäure auch im Geschmack ein Analogon der Sulfonphenoximacetsäure ist. Selbstverständlich können im

weichungen vorkommen. Sein wünschenswert wäre es, die Analoga des Methylthiazolcarbonsäureesters und seiner Halogenderivate (S. 460) in der Pyridinreihe herzustellen, um die Geschmacksqualitäten zu vergleichen.

2. Der Schwefel liegt in mercaptanartiger oder sulfidischer Form vor. Die hierher gehörigen Gruppen, Mercaptane, Thiophenole, Mercaptale, Sulfide und Disulfide, schmecken bitter. Als einzige Ausnahme sind Di- und Tetrachloräthyldisulfid (S. 139) zu erwähnen, Verbindungen, in denen der Einfluß des Halogens den des Schwefels zurückdrängt. Das Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat (S. 473) schmeckt gleichzeitig süß. Süßlich schmeckt auch Äthylrhodanid (S. 751). Hier mag sich der Einfluß der CN-Gruppe bemerkbar machen.

3. Verbindungen mit vierwertigem Schwefel — Sulfiniumbasen, Thoniumchinone, Thetine (S. 569, 570) — schmecken bitter, in einigen Fällen gleichzeitig salzig oder nur salzig. Diphenylsulfid-methylsulfat und Dimethylthetin schmecken salzig, die Anlagerungsprodukte des Dimethylsulfats an α - und β -Naphthylsulfid salzig bis bitter.

4. Der Schwefel liegt in Thiocarbonylform — CS — vor. Hierher gehören Thioamide, Thioharnstoffe, Thiobiurete, Dithiobiurete (S. 745ff), sämtlich bitter schmeckend. Auffallend schwach ist der Geschmack der Diäthylthiobarbitursäure, welche als Kombination der bitter schmeckenden Verbindungen Diäthylbarbitursäure mit Thioharnstoff starken Bittergeschmack haben sollte, zumal sie in Wasser gut löslich ist (conf. S. 121, 750).

Die Xanthogensäureester und der Trithiokohlensäureäthylester schmecken dagegen süß (S. 434, 436).

5. Der Schwefel ist an Phosphor, Arsen oder Antimon gebunden. Die wenigen bekannten Substanzen dieser Gruppe schmecken bitter (S. 419, 567, 568).

6. Der Schwefel enthält in direkter Bindung Sauerstoff. Hier liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter als in den vorausgegangenen Fällen.

Über Sulfone (S. 750) ist ein abschließendes Urteil aus Mangel an Material nicht möglich.

Sulfinsäureester (S. 415) schmecken ausnahmslos bitter, Aminosulfonal-chlorhydrat mit süßem Nebengeschmack.

Sulfamide (S. 702, 704) schmecken bitter, nur Dimethylsulfamid (S. 704) süßlich.

Sulfine (S. 702, 708) schmecken süß, wenn nicht der Eintritt bestimmter Gruppen (NO_2 , J) in das Molekül Verbitterung zur Folge hat. Halogene fügen mehr oder weniger starken Bittergeschmack dem süßen hinzu. Beseitigung des Wasserstoffs der Imidgruppe vernichtet den Geschmack (S. 114).

Nitrobenzol- und -naphthalinsulfonsäuren (S. 161, 173; 167, 175) schmecken bitter, Salze der Phenol- und Naphtholsulfonsäuren (S. 384) desgleichen, manchmal mit süßem Beigeschmack (p-Guajacol-

sulfonsäuren usw. (S. 384) schmecken oft süß.

Chinolinsulfonsäuren (S. 639, 644) schmecken ausnahmslos bitter. Im Gebiete der Phentriazinsulfonsäuren (S. 640, 646) herrscht Süßgeschmack durchaus vor.

Sulfonsäuren von Azo- und Azimidoverbindungen (S. 735, 738) schmecken bitter, als freie Säuren oftmals sauer und adstringierend. p-Aminoazobenzolsulfonsäure (S. 735) hat stark süßen Nebengeschmack.

Vom Phentriazingebiet abgesehen sind bis jetzt folgende Sulfonsäuren mit süßem Haupt- oder Nebengeschmack bekannt: β -p-Cymolsulfonsäure (Baryumsalz, S. 386), Pseudocumolsulfonsäure (Kaliumsalz, S. 386), p-Guajacolsulfonsäure (S. 388), 2-Naphthol-1-sulfonsäure (Calciumsalz, S. 389), Methyl-diphenylaminsulfonsäure (Natriumsalz, S. 389), Naphthionsäure (Natriumsalz, S. 644), Benzidinsulfonsulfonsäure (S. 642), Tyrosinsulfonsäure (Baryumsalz, S. 605), p-Phenetidin-methylsulfonsäure (Natriumsalz, S. 641), Dehydroindigobisulfit (S. 386), Alloxan-m-aminobenzoësäuresulfit (S. 623, 643), Taurobetain (S. 564), Taurocholsäure (S. 670), p-Aminoazobenzolsulfonsäure (S. 735).

Unter den Salzen der Ätherschwefelsäuren (S. 417) finden sich mehrere mit süßem Beigeschmack: Äthylschwefelsaures Kalium (süßsalzig), methylhexylcarbinolschwefelsaures Baryum (bitter-süß), amylnschwefelsaures Blei (süß). Eine Gesetzmäßigkeit ist nicht zu erkennen.

Von einzelnen Schwefelverbindungen mit süßem Geschmack seien noch genannt: Kohlenoxysulfid (S. 751), Dioxydiphenylsulfon (S. 283), das seinen Geschmack den Hydroxylgruppen verdankt, o-Cyanbenzolsulfochlorid (S. 716, 728), μ -Methyl- β -oxythiazolcarbonsäureacetylureid (S. 701).

Eine sehr komplizierte Geschmacksempfindung löst das Glykosid Atraktylsäure aus: bitter, sauer, süß und adstringierend (S. 263).

Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß auch die einfachste Schwefelverbindung, der Schwefelwasserstoff, süßlich schmeckt.

1. Mercaptane und Thiophenole.

Mercaptane erhält man durch Behandlung entsprechender Halogenverbindungen mit Kaliumsulfhydrat, Imidazolylmercaptane aus Aminoketon-chlorhydraten, indem man deren wässrige Lösungen mit Rhodankalium zusammen eindampft.

Mercaptane und Thiophenole schmecken bitter. Nur das nachfolgende Aminomercaptan-chlorhydrat schmeckt noch gleichzeitig süßlich wie die Stammsubstanz der Gruppe, der Schwefelwasserstoff.

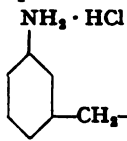
Aminoäthylmercaptan-chlorhydrat,

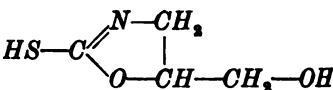


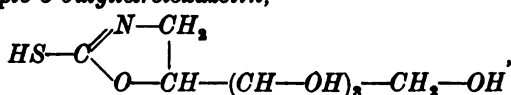
süßlich-bitter, siehe S. 473.

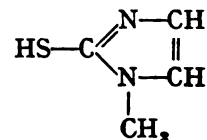
β -Methylaminoäthylmercaptan, $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SH}$, bitter kratzend, siehe S. 474.

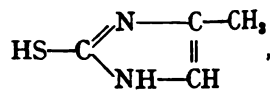
HCl · NH₂—CH₂—CH₂—CH(SH)—CO₂H
 (S. Gabriel und J. Colman, B. 41, 513), bitter *kratzend*. γ -Phthalimino-buttersäure wird bromiert, die bromierte Säure in den Methyl ester verwandelt und dieser mit Rhodankalium in Reaktion gebracht. Der γ -Phthalimino- α -rhodanbuttersäureester wird durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig gespalten.

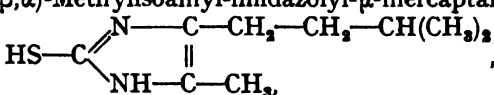
m-Aminobenzylmercaptan-chlorhydrat, , bitter *brennend*, siehe S. 474.

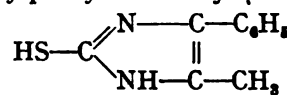
2-Mercapto-5-methylol-oxazolin, , *geschmacklos*, S. 494.

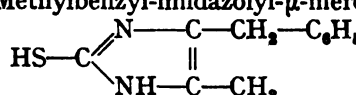
2-Mercapto-5-butyltetrol-oxazolin,
,
geschmacklos, S. 494; *conf. auch* S. 122.

N-Methyl-imidazolyl- μ -mercaptan, , *scharf und bitter*, siehe S. 497.

α (oder β)-Methyl-imidazolyl- μ -mercaptan, ,
 anhaltend und intensiv bitter, siehe S. 497.

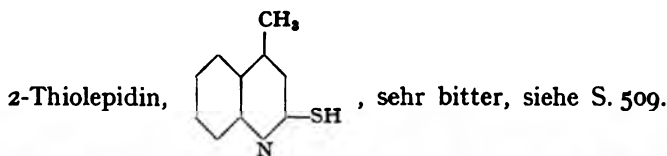
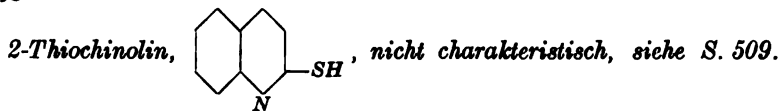
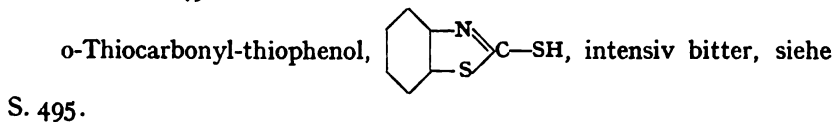
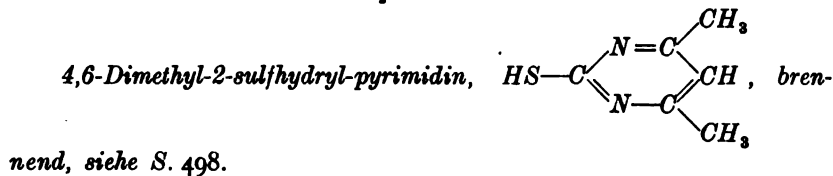
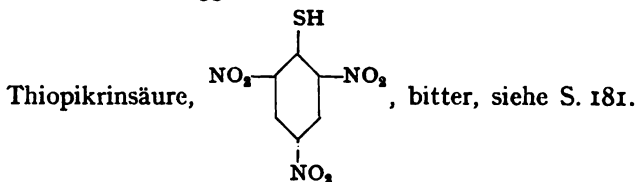
α,β (oder β,α)-Methylisoamyl-imidazolyl- μ -mercaptan,
,
 intensiv bitter, siehe S. 497.

α,β (oder β,α)-Methylphenyl-imidazolyl- μ -mercaptan,
,
 sehr bitter, siehe S. 497.

α,β (oder β,α)-Methylbenzyl-imidazolyl- μ -mercaptan,
,
 bitter, siehe S. 497.

Thiobiazoldisulfhydrat, $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \parallel \end{array}$, erst geschmacklos, dann

sehr bitter, siehe S. 530.



Von Mono-, Di- und Trithioglycerin (L. Carius, A. 124, 221) findet sich keine Geschmacksangabe.

2. Thioäther und Mercaptale.

Zur Darstellung von Mercaptalen und Mercaptolen kondensiert man Aldehyde bzw. Ketone mit Mercaptanen mittels rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur. Zur Kondensierung von Zuckerarten mit Thiophenol geht man zweckmäßig von β -Acetobromglykose, Heptaacetylbromlactose usw. aus, die man mit Thiophenol und Natronlauge (bei Gegenwart von Äther oder Benzol) schüttelt. Man erhält dann die Acetylverbindungen der Kondensationsprodukte, die man mit Barytwasser verseift. Siehe unten Thiophenolglykosid und -lactosid.

Thioäther und Mercaptale schmecken bitter.

Methyltetroseäthylmercaptal, $C_{19}H_{20}O_8S_2$ (O. Ruff und H. Kohn, B. 35, 2365), fast geschmacklos.

rence, B. 29, 551), bitter. Man schüttelt eine Lösung von Arabinose in der gleichen Menge konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur mit Trimethylenmercaptan.

Glykoseäthylmercaptan, $C_6H_{12}O_5(S-C_2H_5)_2$ (E. Fischer, B. 27, 674), bitter. Eine Lösung von 70 g Glykose in 70 g rauchender Salzsäure wird mit 40 g Mercaptan versetzt.

Glykoseäthylmercaptan, $C_6H_{12}O_5(S_2C_2H_4)$ (W. T. Lawrence, B. 29, 547), bitter. Man kondensiert 20 g Traubenzucker mit 11 g Äthylmercaptan mittels 20 g konz. Salzsäure ($d = 1,19$).

Glykosetrimethylenmercaptan, $C_6H_{12}O_5(S_2C_3H_7)_2$ (W. T. Lawrence, B. 29, 550), bitter. Man kondensiert 12 g Traubenzucker mit 6 g Trimethylenmercaptan mittels 12 g konz. Salzsäure.

Glykosebenzylmercaptan, $C_6H_{12}O_5(S-CH_2-C_6H_5)_2$ (W. T. Lawrence, B. 29, 551), etwas bitter. Man kondensiert je 3 g Glykose und Benzylmercaptan mittels 3 g konz. Salzsäure.

Thiophenolglykosid, $C_6H_5-S-C_6H_{11}O_5$ (E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 1476), stark bitter. Eine ätherische Lösung von β -Acetobromglykose wird mit einer wässrigen Lösung von Thiophenolnatrium 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Der Äther enthält dann die Tetraacetylverbindung des Glykosids. Letzteres gewinnt man durch Verseifung mit Barytwasser.

Galaktoseäthylmercaptan, $C_{10}H_{22}O_5S_2$ (E. Fischer, B. 27, 677), bitterlich. 15 g Galaktose, 10 g Mercaptan und 15 g Salzsäure werden auf 50–60° erwärmt.

Thiophenollactosid, $C_6H_5-S-C_{12}H_{21}O_{10}$ (E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 1479), stark bitter. Eine Lösung von 5 g Heptaacetylbromlactose (R. Ditmar, M. 27, 865) in 50 ccm Benzol wird mit einer von 2 g Thiophenol in 6 ccm 3 n-Natronlauge 3 Tage geschüttelt. Die Heptaacetylverbindung wird mit Barytwasser verseift.

E. Fischer und W. T. Lawrence (l. c.) erwähnen noch ohne spezielle Geschmacksangabe: Arabinoseäthylmercaptan, Mannose-, Rhamnose-, α -Glykoheptose-äthylmercaptan, Glykose-amylmercaptan und Mannose-äthylmercaptan.

3. Sulfide und Disulfide.

Die süßschmeckenden Halogenschwefelverbindungen sind bereits S. 139 behandelt worden.

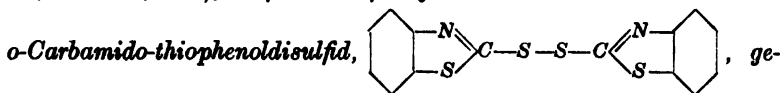
Crotonylsulfid, $CH_3-CH=CH-CH_2-S-CH_2-CH=CH-CH_3$ (E. Charon A. ch. [7] 17, 262), brennend.

2,2'-Dichloräthylsulfid, $ClCH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2Cl$, siehe S. 139.

Dichloräthylsulfid $ClCH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2Cl$, intensiv süß und stechend, siehe S. 139.

Tetrachloräthylsulfid $C_2H_3Cl_2-S-S-C_2H_3Cl_2$, süß und stechend, siehe S. 139.

Amylenchlorosulfid, $C_5H_{10}Cl-S-S-C_5H_{10}Cl$, fade, dann beißend und bitter siehe S. 139.



schmacklos, siehe S. 495.



(M. Lange, Amersfoort, D.R.P. 52 827, Kl. 22, 29. August 1889), geschmacklos.

4. Thioamide.

Thioamide werden allgemein durch Behandlung von Amiden mit Phosphorpentasulfid erhalten. Man schmilzt das innige Gemenge der Komponenten bei angemessener Temperatur zusammen.

Thioamide schmecken bitter.

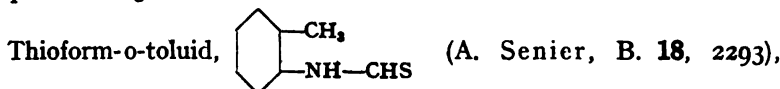
Thioformamid, HCS-NH_2 (R. Willstätter und Th. Wirth, B. 42, 1911), sehr bitter. In 5 g Formamid werden im Laufe einer Stunde 2,5–3 g Phosphorpentasulfid in 3 Portionen unter Kühlung mit Wasser eingetragen. Nach 2 Stunden gibt man 50 ccm Äther hinzu, läßt noch 2–3 Tage stehen und äthert dann mehrmals aus. Man erhält rohes Thioformamidhydrat, das in ätherischer Lösung mit Phosphorsäureanhydrid entwässert wird.

Thioformdimethylamid, $\text{HCS-N(CH}_3)_2$ (R. Willstätter und Th. Wirth, B. 42, 1920), sehr bitter. Man verdünnt Dimethylformamid mit Benzol und trägt langsam Phosphorpentasulfid (2 Mol) ein. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Amid wird im Vakuum destilliert.

Auch Thioformyl-diäthylamin, -piperidin und -diphenylamin, die von denselben Autoren beschrieben werden, dürften bitter schmecken.

Flaveanwasserstoff, CN-CS-NH_2 (C. Voelckel, A. 38, 319; R. Anschütz, A. 254, 263), scharf, dann bitter. Man leitet Schwefelwasserstoff und überschüssiges Cyangas in Alkohol.

Thioformanilid, $\text{HCS-NH-C}_6\text{H}_5$ (A. W. Hofmann, B. 10, 1095; 11, 338). „Bemerkenswert ist die intensive und haftende Bitterkeit aller Lösungen.“ Ein Gemisch von 5 T. Formanilid und 3 T. Schwefelphosphor wird 5–10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

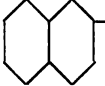


äußerst bitter. Man erwärmt 5 T. Form-*o*-toluid mit 3 T. Phosphorpentasulfid auf höchstens 120°.

Thioacet-*p*-toluid, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CS-CH}_3$ (A. Bernthsen und H. Trompeter, B. 11, 1759), intensiv bitter. Aus Äthantolyl-

amidin mit Schwefelkohlenstoff bei 100° oder aus Athanditolyamidin mit Schwefelwasserstoff.

Chloral-thiobenzamid, $\text{CCl}_3\text{—CH(OH)—NH—CS—C}_6\text{H}_5$ (M. Spica, Am. chim. farm. [4] 4, 29), *zusammenziehend*, dann bitter. Man kondensiert Thiobenzamid mit Chloral.

* Thioacet- β -naphthalid,  (Darst. P. Ja-

cobson und A. Sullwald, B. 21, 2627), sehr bitter. Man schmilzt 5 T. β -Acetnaphthalid mit 3 T. Phosphorpentasulfid zusammen.

5. Thioharnstoffe, Thiobiurete usw.

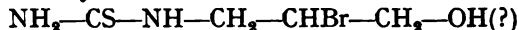
Darstellung: 1. Das allgemeinste Verfahren zur Herstellung von Sulfoharnstoffen besteht darin, daß man das Chlorhydrat einer Base mit Rhodankaliumlösung eindampft oder mit Rhodanammon zusammenschmilzt bzw. in alkoholischer Lösung erhitzt. 2. Man behandelt ein Senföl mit Ammoniak oder einem Amin. 3. Man kocht ein Amin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol bei Gegenwart von Kalihydrat oder Schwefel. Es resultieren symmetrisch substituierte Thioharnstoffe.

Thioharnstoffe, Thiobiurete usw. schmecken bitter.

Sulfoharnstoff, $\text{NH}_2\text{—CS—NH}_2$ (J. E. Reynolds, A. 150, 229; A. Claus, A. 179, 113), etwas bitter. Man schmilzt Rhodanammonium, bis ein kleinblasiger heller Schaum auftritt und lebhaft Gasentwicklung erfolgt. Dann kühlt man rasch ab und krystallisiert aus Wasser um.

Allylthioharnstoff, Thiosinamin, $\text{NH}_2\text{—CS—NH—C}_3\text{H}_5$ (H. Will, A. 52, 9; J. Dumas und J. Pelouze, A. 10, 326), anhaltend und rein bitter. Man schüttelt Allylsenföl mit wässrigem Ammoniak.

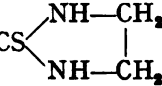
Thiosinamin-oxybromid,



oder $\text{NH}_2\text{—CS—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{Br(?)}$ (R. L. Maly, J. 1866, 424), bitter. Man behandelt Thiosinamindibromid mit feuchtem Silberoxyd.

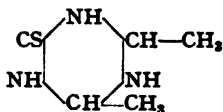
a,b-Äthylallylthioharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_5\text{—NH—CS—NH—C}_2\text{H}_5$ (Hinterberger, A. 83, 346; O. Hecht, B. 23, 287), bitter *gewürzhaft*. Aus Allylsenföl und Äthylamin.

O. Hecht (l. c.) beschreibt viele Analoga ohne Angabe des Geschmacks.

Äthylenthioharnstoff,  (A. W. Hofmann, B. 5,

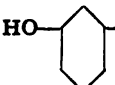
242), äußerst bitter. Man schmilzt Äthylendiamin-rhodanhydrat oder kocht die Verbindung von Äthylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser.

Diäthylidenthioharnstoff-ammoniak, $\text{CS} \cdot \text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}_3$.



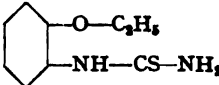
(?, G. Cohn) (M. Nencki, B. **7**, 162), intensiv bitter. Man kocht ziemlich konzentrierte wässrige Lösungen von Thioharnstoff und Aldehyd auf.

Phenylthioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CS—NH}_2$ (H. Schiff, A. **148**, 338). „Die wässrige Lösung übertrifft an Bitterkeit auch die bittersten mir bekannten Stoffe, auch das Disulfocarbanilid, wohl wegen der größeren Löslichkeit.“ Man erhitzt ein Gemenge von Rhodanammion und Anilin-chlorhydrat auf 100° , dampft zur Trockne und zieht den Salmiak mit kaltem Wasser aus.

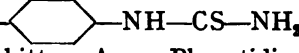
* m-Oxyphenylthioharnstoff,  (Darst.

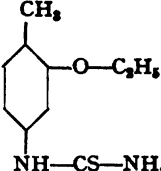
R. Meyer und W. Sundmacher, B. **32**, 2115), stark bitter. Aus Rhodankalium und m-Aminophenol-chlorhydrat bei Gegenwart von wenig heißem Wasser.

Von o- und p-Oxyphenylthioharnstoff (F. Kalckhoff, B. **16**, 375, 376) ist der Geschmack nicht bekannt.

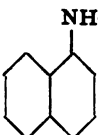
o-Äthoxyphenylthioharnstoff,  (J. Berliner-

blau, J. pr. N.F. **30**, 106), sehr bitter. Man dampft o-Phenetidin-chlorhydrat mit Rhodankaliumlösung ein.

p-Äthoxyphenylthioharnstoff,  (J. Berlinerblau, J. pr. N.F. **30**, 108), sehr bitter. Aus p-Phenetidin-chlorhydrat mit Rhodankalium.

2-Äthoxytolyl-4-thiocarbamid,  (L. Spiegel, N.

Munblit und H. Kaufmann, B. **39**, 3249), intensiv bitter. Aus Äthoxytoluidin-chlorhydrat mit Rhodankalium.

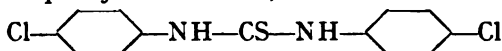
α -Naphthylthioharnstoff,  (Ph. de Clermont

und Wehrlin, Bl. [2] **26**, 126), bitter. Man erwärmt eine wässrige

Lösung von α -Naphthylamin-chlorhydrat mit Rhodanammonium auf dem Wasserbade.

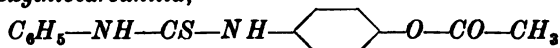
s-Diphenylthioharnstoff, Sulfocarbanilid (A. W. Hofmann, A. **70**, 144, 147; W. Weith, B. **6**, 967; A. Hugershoff, B. **32**, 2246). „Das Sulfocarbanilid ist ausgezeichnet durch seinen bitteren Geschmack, es ist in der Tat die bitterste Substanz, welche ich jemals unter Händen hatte“ (Hofmann). Man kocht Anilin mit alkoholischem Kali und überschüssigem Schwefelkohlenstoff, gießt in salzsäurehaltiges Wasser und dampft den Alkohol weg. Man kocht Anilin 1 Stunde mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und 10 % Schwefel (H.).

s-p-Dichlordiphenylthioharnstoff,



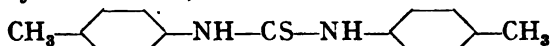
(S. M. Losanitsch, B. **5**, 156), bitter. p-Chloranilin wird mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol 4–5 Tage digeriert.

p-Acetoxythiocarbanilid,



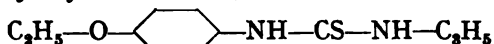
(F. A. Kalckhoff, B. **16**, 1831), geschmacklos.

s-p-Ditolylthioharnstoff,

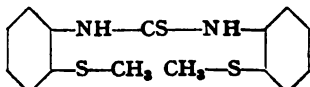


(E. Sell, A. **126**, 161), auffallend bitter. Aus Schwefelkohlenstoff und p-Toluidin.

* p-Phenetylallylthioharnstoff,



(Darst. G. Cohn, noch nicht publiziert), bitter. Aus p-Phenetidin und Allylsenföf.

o-Dithioanisylthioharnstoff,  (A. W. Hof-

mann, B. **20**, 1794), in alkoholischer Lösung intensiv bitter. Man erhitzt o-Thioanisidin mit Schwefelkohlenstoff und etwas festem Kali mehrere Tage lang.

Phenylthiosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$ (E. Fischer, A. **212**, 324), außerordentlich anhaftend bitter. Gleiche Teile Phenylhydrazin-chlorhydrat und Rhodanammon werden mit $2\frac{1}{2}$ facher Menge Eitelalkohol 12 Stunden gekocht.

Dithioallophansäureäther, $\text{NH}_2-\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ (E. Blankenhorn, J. pr. N. F. **16**, 358), bitter. Eine heiße alkoholische Rhodankaliumlösung wird allmählich mit so viel Salzsäure versetzt, daß noch etwas Rhodankalium unzersetzt bleibt.

Benzoylthioharnstoff, $\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (W. H. Pike, B. **6**, 755; P. Miquel, A. ch. [5] **11**, 313), unerträglich bitter. Man erhitzt Thioharnstoff mit Benzoylchlorid auf 120°.

Salicylsulfoharnstoff, NH_2 -

[5] 11, 315), bitter. „Sa save
Aus Salicylsulfocarbimid und
a,b-Äthylbenzoylsulfoharnstoff
a,b-Phenylacetylsulfoharnstoff
a,b-Phenylbenzoylsulfoharnstoff
a,b-Phenylm-nitrobenzoylsulfoharnstoff
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$
a,b- α -Naphthylbenzoylsulfoharnstoff
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—NH—CS—}$
(P. Miquel, A. ch. [5] 11, 316,

* Thiophthalursäures Natrium

A. Piutti, A. 214, 24), bitter.
2 T. Phthalsäureanhydrid auf 1 T.
Wasser und Äther usw.

o-Thiouramidozimtsäure, {

S. 306.

o-Allylthiouramidozimtsäure,

schmacklos, siehe S. 306.

Thiobiuret, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—}$
intensiv bitter. Man behandelt
 α -Methylthiobiuret, $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—}$
B. 25, 750), intensiv bitter. Aus
ammon.

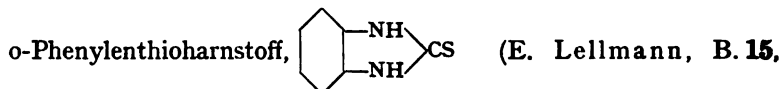
α -Äthylthiobiuret, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—}$
B. 25, 751). „Wie die anderer
intensiv bitterem Geschmack
Schwefelammon.

α -Methyldithiobiuret, $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—}$
B. 25, 752). „Die Verbindungen
wandten einen intensiv bitteren
schmack.“ Aus Methylthiocarbamid

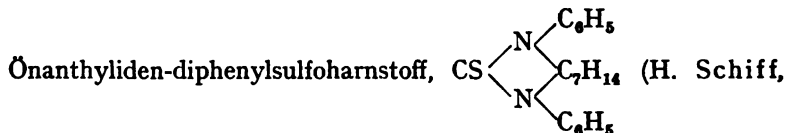
α -Äthyldithiobiuret $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—}$
B. 25, 752), intensiv bitter. Aus
Schwefelammon.

α -Propyldithiobiuret, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH—CO—NH—}$
B. 25, 756), intensiv bitter. Aus
Schwefelammon.

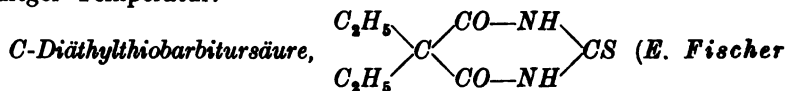
Geschmack nicht angegeben.



2839), intensiv bitterer Geschmack beim Einatmen des Dampfes. Man erhitzt o-Phenylendiamin-rhodanid 1 Stunde auf 120—130°.



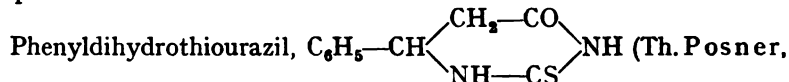
A. 148, 335), intensiv bitter. Aus Thiocarbanilid mit Önanthol bei niedriger Temperatur.



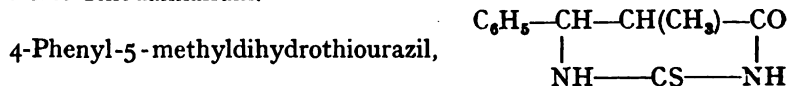
und A. Dilthey, A. 335, 350). „Die wäßrige Lösung schmeckt fast gar nicht. Das ist um so auffallender, als die Diäthylbarbitursäure einen bitteren Geschmack hat und der Thioharnstoff bekanntlich durch die gleiche Eigenschaft in hohem Grade ausgezeichnet ist.“

Ganz ähnlich ist auch 2-Mercapto-5-butyltetrol-oxazolin (S. 494) trotz seiner Wasserlöslichkeit geschmacklos. Conf. S. 121, 122.

Auch das lösliche Trinitroorcin (S. 180) ist geschmacklos. In diesem Falle ist die Erklärung naheliegend, daß die Geschmacksqualitäten des Trinitro- und Dihydroxylkomplexes sich aufheben. Conf. S. 122.



B. 38, 2324, 2719), sehr bitter. Aus salzsaurer β-Aminohydrozimtsäure mit Rhodankalium.



(Th. Posner, A. 389, 74), äußerst bitter. Man dampft α-Methyl-β-phenyl-β-aminopropionsäure mit Salzsäure und Rhodankalium ein.

6. Sulfone.

Die Zahl der Sulfone, deren Geschmack bekannt ist, ist zu klein, als daß man über seine Abhängigkeit von der Konstitution etwas aussagen könnte.

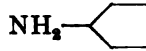
Sulfobenzid, $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$ (H. Gericke, A. 100, 207), geschmacklos.

Dioxydiphenylsulfon,
schwach süß, siehe S. 283.

Benzidinsulfon, NH_2 —

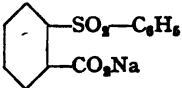
schmacklos, siehe S. 476.

Benzidinsulfonmonosu



anfangs bitter, später süßlich

* Diphenylsulfon-o-carbons

saures Natrium, 

A. 263, 7; W. St. Weedon und l
Man erwärmt Phenylthiosalicyl

Tetranitrooxy-sulfobenzid,



bitter, siehe S. 184.

7. Ve

Kohlenoxysulfid, COS (C.
Bl. [2] 37, 295). „Der Geschmack
süß; *unmittelbar darauf stellt sich
Schwefelgeschmack ein, der zugleich
Säure erinnert.*“ Man versetzt
konz. Schwefelsäure und 400 ccr
sättigten Lösung von 34,5 g Kali
hält es erst bei 25°, dann bei 30
wässrige Kalilauge oder über du

Äthylrhodanid, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-$
A. 56, 302), süß *anisähnlich*. Aus
konz. Lösung. Die Umsetzung g
vor sich. Man verdünnt mit Wa
Man destilliert konz. wässrige Lö
kalium und äthylschwefelsaurem (

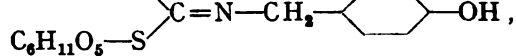
Crotonylisosulfocyanat, C_4H_7-
262), *brennend*.

Sinalbinsenöl, *p-Oxybenzylsen*
(H. Will und A. Laubenheimer,

Thio-o-anisylsenöl, 

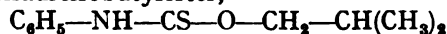
wenig brennend.

Sinalbin,

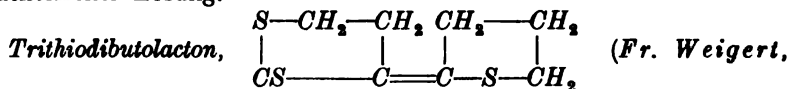


bitter, siehe S. 260, 483.

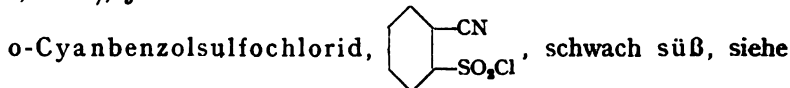
Thiocarbanilsäureisobutylester,



(E. Mylius, B. 5, 975), bitter. Aus Anilin und Butyldioxysulfocarbonat in ätherischer Lösung.



B. 34, 3394), geschmacklos.



S. 716, 728.

XIX. Vermischtes.

In diesem Kapitel werden einige kleinere Gruppen zusammengefaßt, meist solche, in denen keine Beziehung des Geschmacks zur Konstitution entdeckt werden konnte, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Ketone, Nitroverbindungen, Carbylamine, Metalloid- und Metallverbindungen usw. Zum Schluß folgen natürlich vorkommende Substanzen wie Bitterstoffe, Flechtenstoffe, Farbstoffe, über deren inneren Bau noch nichts Genaueres bekannt ist. Von vielen dieser Körper weiß man nur, daß sie Säuren sind. Naturgemäß kann man über die Ursache ihres — meist bitteren Geschmacks — nichts aussagen.

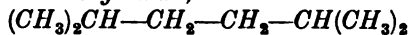
1. Kohlenwasserstoffe.

Die Versuchung, den Geschmack von Kohlenwasserstoffen festzustellen, liegt nicht nahe. Um so auffallender ist es, daß mindestens 4, vielleicht 5 von den wenigen geprüften Kohlenwasserstoffen süß schmecken. Diese Eigenschaft ist also verbreiteter als eine Färbung in dieser Körperklasse. W. Sternberg (Ztschr. d. Ver. d. Rübenzuckerind. 1899, 376) ist im Irrtum, wenn er die Existenz süß schmeckender Kohlenwasserstoffe leugnet. In seiner Schrift „Geschmack und Geruch“ (1906, Berlin) führt er selbst mehrere Kohlenwasserstoffe mit süßem Geschmack an.

Propylen, $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (M. Berthelot und S. de Luca, A. 92, 310; C. Friedel und R. D. Silva, C. r. 76, 1594), süßlich und erstickend. Man läßt ein Gemisch von 200 g Isopropylalkohol und 650 g geschmolzenem Zinkchlorid 24 Stunden stehen und erhitzt es dann.

Isoamylen, Trimethylamylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C=CH-CH}_3$ (W. Sternberg, Geschmack und Geruch, 1906, 26; A. Kekulé, A. 75, 279), süßlich (St); geschmacklos (K.).

Diisobutyl, 2,5-Dimethylhexan,

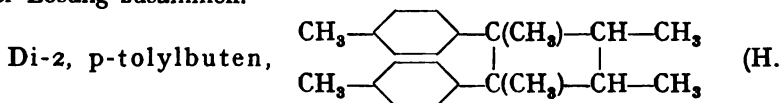


(H. Kolbe, A. 69, 263), *fade, dann brennend.*

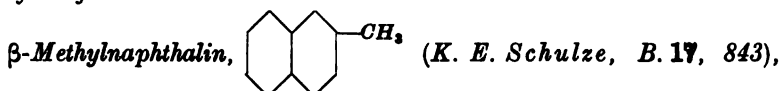
Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{24}$ (?), Sdp. 175° (J. S. Brazier und G. GoBleth, J. 1850, 400), süß. Wird bei der Elektrolyse von önanthsaurem Kalium neben $C_{12}H_{26}$ erhalten.

Die Reinheit des Körpers ist nicht verbürgt. Sicher ist aber, daß er nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

n-Octylbenzol, $C_8H_5-C_8H_{17}$ (E. A. v. Schweinitz, B. 19, 640; F. Ahrens, B. 19, 2717), süßlich und zugleich brennend. Man bringt n-Octylbromid oder -chlorid mit Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung zusammen.



Rupe und J. Bürgin, B. 44, 1220), süßlich. Man kocht p-Tolylmethyläthylcarbinol mit Ameisensäure.



brennend.

2. Aldehyde.

Unter den Aldehyden befinden sich drei Süßstoffe, Zimtaldehyd, Önanthol und Isobutyrylformaldehyd. Fast alle Mitglieder dieser Familie irritieren die Tastorgane der Zunge in empfindlicher Weise.

Chloral, CCl_3-CHO (Fehling, II, 592), bitter und beißend.

Chloralhydrat, $CCl_3-CH(OH)_2$ (C. Bachem, Unsere Schlafmittel, 1910, Berlin, A. Hirschwald, S. 10), bitter, kratzend.

Bromal, CBr_3-CHO (Fehling, II, 243), scharf, brennend, lang anhaftend.

Butylchloralhydrat, $CH_3-CHCl-CCl_2-CH(OH)_2$ (C. Bachem, l. c. S. 95), bitter.

Verbindungen des Chlorals, dieses selbst und seine Analoga schmecken, wenn überhaupt, fast sämtlich bitter.

Caprylaldehyd (?), $C_8H_{16}O$ (J. Bouis, A. 97, 34), ätzend.

Önanthol, Önanthaldehyd,



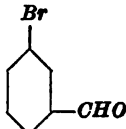
(Bussy, A. 60, 246; Darst. F. Krafft, B. 10, 2035), erst süß, dann anhaltend scharf. Man destilliert Ricinusöl im luftverdünnten Raum. Das Destillat wird im Vakuum fraktioniert.

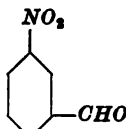
Isobutyrylformaldehyd, $(CH_3)_2CH-CO-CHO$ (M. Conrad und Ruppert, B. 30, 861), süßlich, später stark kratzend. Diacetylbutanonalsäurelacton wird mit Wasser gekocht.

Maleindialdehyd, $\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (A. Wohl und B. Mylo, B. **45**, 1748), bitter und äußerst brennend. Man schüttelt Maleindialdehydacetale mit sehr verdünnter Schwefelsäure.



302; Darst. H. Schwanert, A. **116**, 258), eigentümlich gewürzhaft (F.); sehr durchdringend aromatisch (St.).

m-Brombenzaldehyd,  (A. Einhorn und A. Gernsheim, A. **284**, 142), brennend.

m-Nitrobenzaldehyd,  (C. Bertagnini, A. **79**, 263), stechend, dem Benzaldehyd etwas ähnlich.

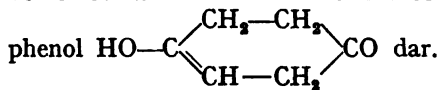
Anisaldehyd, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (A. Cahours, A. **53**, 307), brennend.

Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (Hager, I, 844; Schmidt, II, 208), intensiver rein süßer Zimtgeschmack (H.); brennend aromatisch (S.). Darstellung aus Zimtöl.

3. Ketone.

Unter den Ketonen mit offener Kette findet sich nur Hexachloraceton als süßschmeckende Substanz neben dem schon genannten Isobutyrylformaldehyd. Alle anderen schmecken bitter oder üben nur eine brennende Tastempfindung aus. Von Ketonen, deren CO-Gruppe in einem Ring enthalten ist, schmecken zwei süß, Isochinontetrahydrür und Leukonsäure. Hydroaromatischen Ketonen ist oft eine kühlende Empfindung eigen (1,3-Dimethylcyclohexanon-5, Isophoron, 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-5, s-Menthon, Camphidon, Chinontetrahydrür).

s-Menthon schmeckt kühlend, während die isomeren Substanzen l-Menthon und Thymomenthon dieser Eigenheit ermangeln. Auch die Isomeren Chinontetrahydrür und Isochinontetrahydrür schmecken verschieden. Nur das letztere schmeckt süß. Vielleicht stellt es ein Keto-



Bei Einführung des Carboxäthylkomplexes $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ behalten Ketone ihren bitteren Geschmack bei (siehe S. 433).

n
Q
is

-
C

E

o

l
S

h
n
u
i

-
b
i
r

s

,

=

r
l
is

-
Z

\

/

r

-

-
it

Menge = Jodwasserstoffsäure (d = 1,3) 1 1/2 Tage auf 150—200 mm Druckrohr.

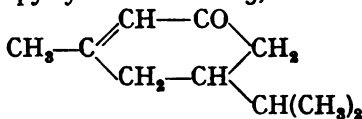
1-Methylcyclohexen-1-on-5, $\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \text{CH-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{CH}_2$ (A. Béhal, C. r. **125**, 1036; **126**, 46), bitter. Aus Holzteeröl, vermittelt des Oxims isoliert.

1,3-Dimethylcyclohexanon-5, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)} \end{array} \text{CH}_2$ (E. Knoevenagel und Mac Garvey, A. **297**, 163), kühlend.

Isophoron, Isoacetophoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{CH} \quad \text{oder}$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{CH}_2$ (?) (E. Knoevenagel und C. Fischer, A. **297**, 185), scharf kühlend.

1-Methyl-3-isopropylcyclohexen-6-on-5,



(E. Knoevenagel, A. **288**, 329), bitter kühlend. Man kocht 1 T. Isobutylidendiacetessigester 2 Stunden mit 10 T. 20 proz. Kalilauge.

1-Methyl-3-hexylcyclohexen-6-on-5, $\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \text{CH-CO} \\ \text{CH}_2\text{-CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$

(E. Knoevenagel, A. **288**, 344), bitter. Man kocht Önanthyliden-di-acetessigester (1 Mol) 2—3 Stunden mit Kalihydrat (4 Mol), gelöst in 8 T. Wasser oder Alkohol.

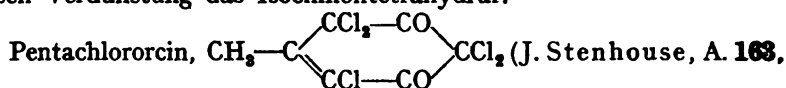
1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{CH}$

(E. Knoevenagel und A. Klages, A. **281**, 111), intensiv bitter. 100 g roher Äthyliden-di-acetessigester werden mit 1 kg 20 proz. Schwefelsäure ca. 20 Stunden gekocht.

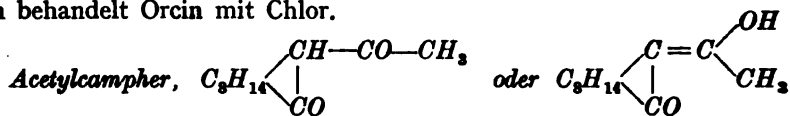
1-Menthon, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CO-CH}_2 \end{array} \text{CH-CH}_3$ (E. Beck-

mann, A. **250**, 325), bitter, nicht kühlend. Man schüttelt 45 g Menthol mit einer Mischung von 60 g Kaliumbichromat, 50 g Schwefelsäure und 300 g Wasser (Anfangstemperatur 30°).

wird verdunstet und der Rückstand mit Baryumcarbonat neutralisiert. Man dampft ein, extrahiert wieder mit Alkohol und gewinnt durch dessen Verdunstung das Isochinontetrahydrür.

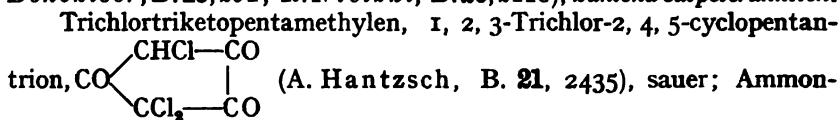


175), in Wasser wenig löslich; „doch teilt es demselben einen höchst unangenehmen und anhaltenden bitteren metallischen Geschmack mit“. Man behandelt Orcin mit Chlor.

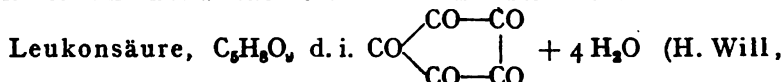


(H. Baubigny, C. r. 63, 221), brennend.

Krokonsäure, $(\text{CO})_3(\text{C}-\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (R. Nietzki und Th. Benckiser, B. 19, 294; R. Nietzki, B. 20, 2118), kühlend salpeterähnlich.



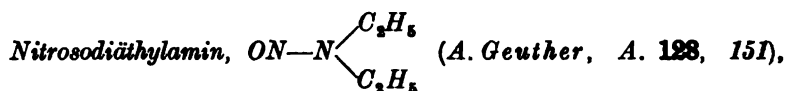
salz, $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4$, ekelhaft bitter. Man versetzt eine wäßrige Lösung von chloranilsaurem Kalium mit Chlor oder Brom, entfernt aus der farblos gewordenen Flüssigkeit das freie Halogen durch Natriumbisulfit, säuert mit Salzsäure an und äthert aus. Der Verdunstungsrückstand des Äthers wird mit alkoholischem Ammoniak behandelt.



A. 118, 183; R. Nietzki und Th. Benckiser, B. 19, 301), süß. Man trägt fein gepulverte Krokonsäure in die 6—8 fache Menge eisgekühlter Salpetersäure ($d = 1,36$) ein, saugt ab, wäscht mit Alkoholäther und schließlich mit reinem Äther aus.

Cyclische Ketocarbonsäureester siehe S. 433.

4. Nitrosoverbindungen.



brennend.

Nitrosopiperidin, $\text{ON}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ (Th. Wertheim, A. 127, 80), brennend gewürzhaft, hinterher ein wenig bitter.

Nitrosoconiin, $\text{ON}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{C}_8\text{H}_7)-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ (Th. Wertheim, A. 123, 158, 168), brennend.

5. C

Methylisocyanid, Methylcar
ch. [4] **17**, 217), *unerträglich* bitte
Methylisocyanid-chlorhydrat



(A. Gautier, A. **151**, 239), bitte
Salzsäurelösung in eine ätherisch

Äthylcarbylamin, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NC}$
peinigendem Nachgeschmack („1

Äthylisocyanid-chlorhydrat,



(A. Gautier, A. **149**, 33; **151**, 2
Darstellung gleich der der entspr

Isopropylcarbylamin, $(\text{CH}_3)_2$
17, 249), *unerträglich* bitter. Aus

Isoamylcarbylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
A. **146**, 110). „Der Dampf besitzt

Cyanphenyl die Eigenschaft, auf d
Geschmack und im Schlunde eine

hervorzurufen.“ Eine Mischung
wird mit gepulvertem Ätzkali bet

Phenylcarbylamin, Phenylisoc
A. **144**, 114; conf. **146**, 110; J. U. N

100 g Anilin und 214 g Chloroform
hydrat in 800 ccm 99 proz. Alkohol,

den Alkohol auf dem Wasserbade
Wasser und äthert aus. Die äth

dünnter Salzsäure geschüttelt und

6. Organische Metalloid-

Äthylphosphin, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{PH}_2$ (A
Dampf erregt auf der Zunge und
intensiv bitteren Geschmack. Dies
als der der Isonitrile.“ Man erhitzt
und Zinkoxyd auf 150° .

Dibenzylphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)$
geschmacklos.

Antimontrimethyl, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ (F
Tetramethylstibiniumjodid wird mit
strom destilliert.

Antimontriisoamyl, $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$
etwas metallisch und lang anhaftend
amyljodid.

Antimondiisoamyl, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Sb}-$
bitter. Bei der Destillation von Antimo

Wismutäthylnitrat, $C_2H_5-Bi(NO_3)_2$ (Fr. Dünhaupt, A. 92, 378), unangenehm metallisch.

Zinndiäthoxyd, $(C_2H_5)_2SnO$ (E. Frankland, A. 85, 337), bitter. Zinndiäthyljodid wird mit alkoholischem Ammoniak behandelt.

Triäthylbleioxydhydrat, $(C_2H_5)_3Pb-OH$ (Löwig, A. 88, 318; J. pr. 60, 304), scharf ätzend.

Methylquecksilberjodid, CH_3-Hg-J (E. Frankland, A. 85, 363). „Sein Geruch hinterläßt beim Einatmen auf dem Gaumen für mehrere Tage einen ekelerregenden Geschmack.“

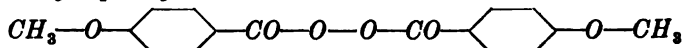
Äthylquecksilberoxydhydrat, $C_2H_5-Hg-OH$ (Fr. Dünhaupt, A. 92, 381), ungemein ätzend.

Camphen-Chromylchlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2 CrO_2Cl_2$ (J. Bredt und W. Jagelki, A. 310, 119), süß. In eine Lösung von 40,8 g Camphen in 400 g trockenem Schwefelkohlenstoff läßt man eine Lösung von 95 g Chromoxychlorid in 950 g Schwefelkohlenstoff eintropfen.

Trimethylamin-alaun, $(SO_4)_2Al \cdot NH(CH_3)_3 + 12 H_2O$ (M. Reckenschuß, A. 83, 345), süßlich zusammenziehend.

7. Sonstige synthetische Verbindungen.

Anisoylsuperoxyd,



(B. Vanino und E. Uhlfelder, B. 37, 3624), geschmacklos.

Benzoylsulfocarbimid, Benzoylsenföhl, $C_6H_5-CO-CNS$ (P. Miquel, A. ch. [5] 11, 300), scharf.

Carboallylphenylimid, Phenylsinamin, $C_2H_5-N=C=N-C_6H_5$ (G. Bizio, J. 1861, 498), schwach bitter kratzend. Allylphenylthioharnstoff wird mit Bleioxydhydrat in alkoholischer Lösung behandelt.

Tribromdianilinobrenztraubensäure, $C_{15}H_{13}Br_3O_2N_2$ (C. Böttinger, A. 263, 126), metallisch, intensiv bitter. Man behandelt Anilbrenztraubensäure in Chloroformlösung mit Brom.

Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (J. Riban, C. r. 75, 96), süß. Aus Valeraldehyd mit Natrium, Natriumamalgam oder Zink bei 180°.

Verbindung $C_{14}H_{26}O$ (K. Zumpfe, M. 25, 128), bitter. Aus Butyropinakon mit 20 proz. Schwefelsäure.

Die Verbindung ist ein 1,4 oder ein 1,5-Oxyd.

Verbindung $C_{18}H_{12-14}O_3N_2$ (W. Wislicenus, A. 233, 116), sehr bitter. Kaliumsalz: bitter. Man erhitzt Phthalid mit Kaliumcyanid. einige Zeit auf 190°.

Öl S.₂₀ 170°—175° (M. L. Shadonowitsch, Ch. Z. 32, 149), süß. α -Bromisobuttersäureester wird bei Gegenwart von Kohlensäureäthylester mit Zink behandelt.

8. Natürlich vorkommende Substanzen unbekannter Konstitution (Bitter-, Flechten-, Farbstoffe usw.).

Wir registrieren die hierher gehörigen Substanzen. Es sind viele Säuren unter ihnen, deren vom Carboxyl herrührender saurer Geschmack aber von einem in ihrer Konstitution begründeten Bittergeschmack übertönt wird. E. Fischer (B. 26, 2401) hält es für leicht möglich, daß manche natürlichen Bitterstoffe mit der Benzylarabiose (S. 250) und ähnlichen Substanzen in eine Klasse von Verbindungen gehören.

Absinthiin, $C_{16}H_{20}O_4$ (A. Kromayer, J. 1861, 745; O. Senger, Ar. 230, 103), sehr bitter. Aus Wermutkraut (*Artemisia absinthium*).

Acetylsalazinsäure, $C_{21}H_{18}O_{11}$ (W. Zopf, A. 352, 9), deutlich bitter. Aus Salazinsäure mit Essigsäureanhydrid.

Alectorsäure, $C_{23}H_{24}O_{15}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 62, 437), kaum bemerkbar bitter. Aus *Alectoria jubata* (L.) Ach. var. *implexa* (Hoffmann).

Argyrenetin, Argyrin, $C_{42}H_{62}O_{12}$ (S. Artauld de Vevey, Bl. des Scienc. Pharm. 15, 696; C. 1909, I, 680), anfangs süß, später sehr bitter. Spaltungsprodukt des Argyrescins aus der Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum*).

Armoricasäure (O. Hesse, J. pr. N. F. 76, 7), intensiv bitter. Aus *Ramalina armorica* Nyl.

Arnicin, $C_{20}H_{30}O_4$ (G. F. Walz, J. 1860, 544; Pavesi, J. 1859, 584), bitter. Aus Kraut und Blüten von *Arnica montana*.

Die Verbindung ist vielleicht ein Glykosid.

Articulatsäure, $C_{18}H_{16}O_{10} + H_2O$ (?) (O. Hesse, J. pr. N. F. 76, 6), intensiv bitter. Aus *Usnea articulata* var. *intestiniiformis* Nyl.

Athamanthin, $C_{24}H_{30}O_7$ (G. Schnedermann und F. L. Winckler, A. 51, 317), *ranzig* bitterlich, *hinterher kratzend*. Aus Wurzeln und Samen von *Athamanta Orseolinum* L.

Aurantiamarinsäure, $C_{10}H_{12}O_4$ (C. Tanret, Bl. [2] 46, 501), äußerst bitter. Aus Pomeranzenschalen.

Bergenin, $C_6H_8O_4$ (Garreau und Machelart, C. r. 91, 942), bitter. Aus Saxifragaarten.

Betulin, $C_6H_8O_3$ (U. Hausmann, A. 182, 369), *geschmacklos*. Aus *Birkenrinde*.

Betulinamarsäure, $C_{36}H_{52}O_{16}$ (U. Hausmann, A. 182, 374). Die Alkalisalze schmecken bitter. Man behandelt Betulin mit Salpetersäure.

Bixin, $C_{27}H_{31}O_4 - O - CH_3$ (F. Preißer, A. 52, 382; K. G. Zwick, Ar. 238, 66), *ziemlich unangenehm* bitter. Aus Orlean (aus Früchten von *Bixa Orellana*).

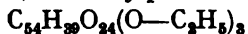
Bryopogonsäure, $C_{28}H_{22}O_{14}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 63, 528). *Anfangs geschmacklos, bei längerem Kauen schwach kratzend*. Aus *Alectoria jubata* (L.) Ach. *implexa* (Hoffm.).

Caprarsäure, $C_{22}H_{18}O_8(CO_2H)_2$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 57, 423), bitter, *etwas kratzend*. Aus *Parmelia caperata* (L.) Ach. = *Imbricaria caperata* Körber.

Safflor, den Blütenblättern der Färberdistel (*Carthamus tinctorius* L.).

Cascarillin, $C_{12}H_{18}O_4$ (E. und C. Mylius, B. **6**, 1051), sehr bitter. Aus Cascarillrinde (*Croton Eluteria*).

Cetrarsäure, Cetrarin, Triäthylprotocetrarsäure,



(G. Schnedermann und W. Knop, A. **55**, 144, 156; O. Hesse, J. pr. N.F. **70**, 472), intensiv und rein bitter, in alkalischer Lösung unerträglich bitter. Aus isländischem Moos (*Cetraria islandica*) und vielen anderen Flechten.

Cetratasäure, $C_{38}H_{54}O_{14}$ (O. Hesse, J. pr. N.F. **68**, 43), bitter, aber erst nach einigen Sekunden. Aus *Parmelia cetrata* Ach.

Chimaphilin, (S. Fairbank, J. **1860**, 547), geschmacklos. Aus Stengeln und Blättern von *Pirola (Chimaphila) umbellata*.

Cnicin, $C_{42}H_{56}O_{15}$ (Fr. Scribe, A. **44**, 298), sehr bitter. Aus Blättern von *Cnicus benedictus* L. und *C. Calcitrapa*.

Cornin (Ph. L. Geiger, A. **14**, 206), bitter. Aus Wurzelrinde von *Cornus florida*.

Cuprarsäure, $C_{24}H_{30}O_{12}$ (O. Hesse, B. **30**, 1987; J. pr. N.F. **57**, 423), kratzend bitter. Aus *Parmelia caperata* und *P. physodes*.

Diäthylcetröl, $C_{51}H_{68}O_{18}(O-C_2H_5)_2$ (O. Hesse, J. pr. N.F. **70**, 478), bitter. Diäthylprotocetrarsäure wird mit Alkohol und etwas Schwefelsäure im Druckrohr auf 100° erhitzt.

Diäthylprotocetrarsäure, $C_{54}H_{70}O_{25}(O-C_2H_5)_2$ (O. Hesse, J. pr. N.F. **70**, 475), stark bitter. Fumarprotocetrarsäure wird mit Alkohol und Kaliumbicarbonat gekocht.

Fumarprotocetrarsäure, $C_{62}H_{76}O_{33} + 2 H_2O$ (O. Hesse, J. pr. N.F. **70**, 455; W. Zopf, A. **352**, 26), intensiv bitter. Aus *Cetraria islandica* (L.), aus *Cladonia timbriata* (L.). Fr. var. *simplex* (Weis), aus *Cladonia pityrea* (Flörke).

Glycyrrhizinbitter, $C_{36}H_{57}O_{13}N$ (?) (J. Habermann, J. **1880**, 1031), schwach bitter-süß, bald aber intensiv und anhaltend bitter. Aus Süßholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* L. und *G. glandulifera*).

Grayanatoxin, $C_9H_{14}O_3$ (O. Kubo, Arch. f. experim. Path. und Pharmak. **67**, 111), bitter. Aus *Leucothon* Max. (*Niesbaum*, *Veratrum*-baum).

Hesperinsäure, $C_{22}H_{28}O_7$ (C. Tanret, Bl. [3] **46**, 500), geschmacklos. Aus *Pomeranzenschalen*.

α -Hopfenbittersäure, α -Lupulinsäure, Humulon (C. J. Lintner und J. Schnell, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **27**, 666; G. Barth, C. **1900**, II, 915), bitter. Aus Hopfen (den weiblichen Früchten von *Humulus lupulus* L.).

β -Hopfenbittersäure, Lupulinsäure, $C_{25}H_{36}O_4$ (G. Barth, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **23**, 509; C. **1900**, II, 915; G. Barth und C. J. Lintner, B. **31**, 2023), bitter. Aus Hopfen.

Humulin, $C_{15}H_{24}O_4$ (C. J. Lintner und J. Schnell, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen **27**, 666), intensiv bitter in alkoholischer Lösung. Spaltungsprodukt der α -Hopfenbittersäure.

Hydrocarotin, $C_{15}H_{30}O$ (?) (A. Husemann, A. **117**, 200), geschmacklos. Aus roten Mohrrübenwurzeln (*Daucus carota*).

Ilicin (F. Moldenhauer, A. **102**, 346), bitter. Aus den Blättern von Hexaquifolium.

Ivain, $C_{24}H_{42}O_3$ (A. v. Planta, A. **155**, 150), beispiellos bitter. Aus dem Kraut von *Achillea moschata*.

Jalapinol, $C_{32}H_{62}O_7$ (W. Mayer, J. **1855**, 696), kratzend. Spaltungsprodukt von Jalapin und Jalapinsäure.

Kullensissäure, $C_{22}H_{18}O_{12}$ (W. Zopf, A. **352**, 16), bitter. Aus *Ramalina kullensis* (Zopf).

Lactucerin, *Lactucon*, $C_{22}H_{44}O_3$ (G. A. Lenoir, A. **60**, 83), geschmacklos. Aus deutschem *Lactucarium* (Milchsaft von *Lactuca virosa*).

Lactucin (Aubergier, A. **44**, 299; H. Ludwig und A. Kromayer, J. **1862**, 493), rein bitter. Im *Lactucarium* von *Lactuca sativa*.

Larixinsäure, $C_{10}H_{10}O_5$ (J. Stenhouse, A. **123**, 191), schwach bitter und adstringierend. Aus der Rinde der Lärche (*Pinus larix* L.).

Leiphamsäure, $C_{23}H_{46}O_5$ (W. Zopf, A. **327**, 347), stark bitter beim Kauen. Aus *Haematomma leiphaemum* (Ach.) Zopf.

Leparidin (W. Zopf, A. **313**, 320), stark bitter. Aus Leprarin beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure.

Leprarin, $C_{16}H_{18}O_9$ oder $C_{21}H_{20}O_{10}$ (W. Zopf, A. **313**, 318; G. Kaßner, Ar. **239**, 44), bitter beim Kauen. Aus *Lepraria latebrarum* Ach. (= *Lepra latebrarum* auct.).

Leprarinin (W. Zopf, A. **313**, 320), bitter. Aus Leprarin beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure.

Leucodrin, $C_{18}H_{20}O_9$ (Beilstein, III, 636; O. Hesse, A. **290**, 315), intensiv bitter. Aus Blättern von *Leucodendron concinuum*.

Lichesterinsäure, $C_{18}H_{31}O_2-CO_2H$ (G. Schnedermann und W. Knop, A. **55**, 159; H. Sinnhold, Ar. **236**, 506), eigentümlich ranzig kratzend, durchaus nicht bitter; Kaliumsalz unangenehm seifenartig; Natriumsalz ranzig kratzend. Aus isländischem Moos (*Cetraria islandica*).

Ligustron (P. Reinsch, J. **1847/1848**, 787; Beilstein, III, 636), bitter. Aus der Rinde von *Ligustrum vulgare*.

Ligustropikrin (P. Reinsch, J. **1847/1848**, 787; Beilstein, III, 636), bitter. Aus der Rinde von *Ligustrum vulgare*.

Limonin, $C_{22}H_{38}O_7$ (Bernays, A. **40**, 317; C. Schmidt, A. **51**, 338), bitter. Aus Apfelsinen- und Zitronenkernen.

Linin (C. Schröder, J. **1860**, 546), intensiv bitter. Aus *Linum catharticum*.

Lunacrin (W. G. Boorsma, C. **1905**, II, 975), scharf. Aus *Lunasia costulata* Miq.

Lunafin (W. G. Boorsma, C. **1905**, II, 975), bitter. Aus *Lunasia costulata* Miq.

Andorn (Marrubium vulgare).

Myroxocarpin, $C_{24}H_{34}O_3$ (J. Stenhouse, A. 77, 306), geschmacklos. Aus weißem Perubalsam.

Norsilvatsäure (O. Hesse, J. pr. N.F. 76, 29), schwach, eigentümlich, nicht bitter. Aus *Silvatsäure* (aus *Cladonia rangiferina silvatica* (L.) Hoffm.

Olivetorsäure, $C_{27}H_{36}O_8$ (O. Hesse, J. pr. N.F. 83, 51; W. Zopf, A. 313, 341). Zunächst ohne Geschmack beim Kauen, nach kurzer Zeit ein bitterer, einige Minuten anhaltender Geschmack, der sich gegen die gleiche Menge von salzsaurem Chinin etwa wie 1:6—8 verhält. Aus *Evernia furfuracea* var. *olivatorina* (Zopf) = *Pseudovarina olivetorina* (Zopf).

Olivil, $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$ (A. Sobrero, A. 54, 68), bitter-süßlich. Das Gummiharz des wilden Olivenbaums (Südalien) wird gepulvert und 24 Stunden lang mit mehrmals erneuertem Äther behandelt. Der Rückstand wird aus kochendem Alkohol umkrystallisiert.

Onocerin, $C_{26}H_{44}O_3$ (H. Hlasiwetz, J. 1855, 717; H. Thoms, B. 29, 2985), geschmacklos. Aus der Wurzel von *Ononis spinosa*.

Orbiculatsäure, $C_{22}H_{36}O_7$ (O. Hesse, J. pr. N.F. 63, 552), fast geschmacklos, nach kurzer Zeit Kratzen und Hustenreiz verursachend. Aus *Pertusaria communis* β -variolosa.

Panaquilon, $C_{20}H_{42}O_{15}$ (S. Garrigues, A. 90, 231), süß-bitterlich. Aus amerikanischer Gsangwurzel (*Panax quinquefolius*). Der kalt bereitete wässerige Auszug wird aufgekocht, das Filtrat stark eingedampft und mit Glaubersalz gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen.

Parellsäure, *Squamarsäure*, *Psoromsäure*,
 $C_{17}H_{11}O_3(CO_2-CH_3)(CO_2H)_2$
(É. Schunck, A. 54, 274; W. Zopf, A. 288, 59; 338, 49; O. Hesse, B. 30, 363), deutlich bitter. Aus zahlreichen Flechten (*Lecanora parella*, *Stereocaulon*-Arten, *Psoroma crassa* var. *caespitosa* (Schaer.), *Placodium*- und *Catocarpus*-Arten).

Parellsäure, $C_{17}H_{20}O_{10}$ (C. H. Weigelt, J. 1869, 768), intensiv bitter. Aus *Parmelia scrupulosa*.

Pertusarsäure, $C_{24}H_{38}O_6$ (O. Hesse, J. pr. N.F. 58, 501), geschmacklos. Aus *Pertusaria communis* (DC.) β -variolosa Wallr. = *Pertusaria amara*.

Pertusarin, $C_{30}H_{50}O_2$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 58, 504), geschmacklos.

Physalin, $C_{14}H_{16}O_5$ (V. Dessaignes und Chautard, J. 1852, 670), bitter. Aus den Blättern von *Physalis alkekengi*.

Physodylsäure, $C_{23}H_{36}O_8$ (O. Hesse, J. pr. N.F. 76, 10), bei längerem Kauen eigentümlich, aber nicht bitter. Aus *Evernia furfuracea* (L.).

Pikroglobularin, $C_{24}H_{30}O_7$ (R. Tiemann, Ar. 241, 295), enorm bitter. Aus *Globularia Alypum*.

Pikrolichenin, Pikrolicheninsäure, $C_{40}H_{52}O_{10}$ (A. Vogel d. j., J. 1857, 515; W. Zopf, A. 313, 335; 321, 38), intensiv bitter. Aus der Flechte Variolaria amara.

Pikrotoin, $C_{15}H_{18}O_7$ (E. Schmidt, A. 222, 344; R. J. Meyer und P. Bruger, B. 31, 2972; F. Angelico, G. 42, II, 540), sehr bitter. Aus Kokkelskörnern (Samen von Menispermum cocculus).

Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ (L. Barth und M. Kretschy, M. 1, 99; E. Schmidt, A. 222, 340; R. J. Meyer und P. Bruger, B. 31, 2965), intensiv bitter. Aus „Pikrotoxin“ durch viele Reagentien, aus Brompikrotoxinin durch Reduktionsmittel.

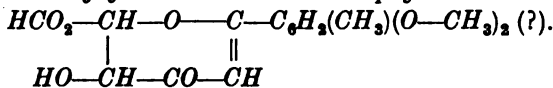
Pikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7$ (R. J. Meyer und P. Bruger, B. 31, 2968), nicht bitter.

Auch das Bromderivat $C_{15}H_{17}O_7Br + H_2O$ (l. c.) schmeckt nicht bitter.

Pilosellsäure (W. Zopf, A. 338, 64), sehr bitter. Aus Parmelia pilosella Hue.

Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6 + 2 H_2O$ (W. R. Dunstan und T. A. Henry, Soc. 73, 212), bitter. Aus dem Rhizom von Podophyllum emodi und P. pellatum.

Die Verbindung gibt mit Alkalien Podophyllsäure



Protocetrarsäure, $C_{54}H_{42}O_{27}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 70, 464), bitter. Aus Cetraria islandica, Sticta pulmonaria, Cladonia rangiferina (L.) usw.

Quassid, $C_{32}H_{40}O_9$ (V. Oliveri und A. Denaro, G. 14, 4), sehr bitter. Aus Quassiin mit verdünnter Schwefelsäure.

Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?) (A. Wiggers, A. 21, 41; V. Oliveri und A. Denaro, G. 14, 1), rein bitter, anfangs wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz wenig bemerkbar. Die Lösungen schmecken sofort fast unerträglich bitter. Aus Quassiaholz (Quassia amara und Q. excelsa).

Ramalinsäure, $C_{30}H_{26}O_{15}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. 68, 23; B. 30, 364; W. Zopf, A. 297, 308), bitter. Aus Ramalina farinacea L. und R. pallinaria.

Rebaudin (K. Dieterich, P. C. H. 50, 439), ca. 180 mal süßer als Zucker. Darstellung siehe Eupatorin S. 258. Substanz ist zum Unterschied von letzterem in Methylalkohol sehr schwer löslich.

Salazinsäure, $C_{19}H_{14}O_{10}$ (W. Zopf, A. 313, 335; 352, 1; 352, 5; O. Hesse, J. pr. N. F. 62, 445), bitter (Z.), schwach kratzend, nicht bitter (H.). Aus Stereocaulon salazinum (Bary.); aus Parmelia acetabulum, Placodium alphoplacum, Pertusaria amara (Ach.) Nylander, Ramalina subfarinacea Nyl.

Samaderin, $C_{22}H_{34}O_{11}$ (?) (J. 1858, 520; J. L. B. van der Marck, Ar. 239, 103), höchst bitter. Aus Samadera indica Gärtn.

Scopulorsäure, $C_{19}H_{16}O_9$ (J. F. Eijkman, R. 4, 53), bitter. Aus Illicium religiosum Sieb.

- Squamatsäure, $C_{16}H_{17}O_8-O-CH_3$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **62**, 450; **63**, 536), schwach bitter. Aus *Cladonia squamosa* (Hoffm.).
- Bittersäure aus *Stereocaulon coralloides* (Fr.) (O. Hesse, J. pr. N. F. **62**, 443).
- Stictasäure, $C_{17}H_{11}O_8-O-CH_3$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **70**, 491), sehr schwach bitter. Aus *Sticta pulmonaria* (L.) Schärer.
- Stuppeasäure, $C_{19}H_{26}O_4$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **83**, 73), deutlich bitter. Aus *Cetraria stuppea* Fu.
- Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$ (R. Maly, A. **161**, 116), geschmacklos. Aus Fichtenharz, *Colophonium* usw.
- Tanacetin, $C_{11}H_{16}O_4$ (O. Leppig, J. **1882**, 1175), bitter. Aus Kraut und Blüten von *Tanacetum vulgare*.
- Thamnolsäure, $C_{19}H_{15}O_{10}-O-CH_3$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **62**, 441), anfangs kaum merklich bitter, *eher etwas kratzend*, später schwach süßlich.
- Uncinatsäure, $C_{25}H_{28}O_9$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **62**, 449), *kratzend, nicht bitter*. Aus *Cladonia uncinata* (Hoffm.).
- Usnarsäure, $C_{30}H_{22}O_{15}$ (O. Hesse, J. pr. N. F. **57**, 242; **62**, 432; W. Zopf, A. **338**, 55; **340**, 296), sehr stark bitter. Aus Usnea-Arten.
- Vitin, $C_{20}H_{31}O-OH$ (W. Seifert, M. **14**, 719), *ohne besonderen Geschmack*. Aus Beeren der amerikanischen Weinrebe.
- Xanthoxylin, $C_{10}H_{12}O_4$ (J. Stenhouse, A. **89**, 251; **104**, 236), aromatisch, harzartig. Aus Pfeffer (von *Xanthoxylum piperitum* DC.).
- Zeorsäure (W. Zopf, A. **295**, 268; **327**, 330), bitter. Aus *Lecanora sordila* (Pers.).

Anhang.

Einleitung.

Es ist unnötig, darauf hinzuweisen, welche Bedeutung die Geschmacksstoffe im täglichen Leben haben. Salz, Zucker, Essig sind uns — um 3 typische Vertreter zu nennen — als wichtigste Geschmacksträger unentbehrlich. Ersteres kann durch keinen anderen Stoff ersetzt werden. Essig ist von geringerer Bedeutung für uns. Seinen Geschmack können wir auch vermittels anderer Säuren, Wein- und Zitronensäure erzielen. Der wichtigste Süßstoff, der Rohr- oder Rübenzucker muß in der Technik und Medizin vielfach anderen Körpern weichen, in ersterer dem Stärkezucker, in letzterer einerseits mehreren Kohlehydraten, der Lävulose und dem Mannit, andererseits den synthetischen stickstoffhaltigen Süßstoffen, dem Saccharin, Dulcin (Sucrol) und Glucin. Repräsentanten der vierten Geschmacksqualität, Bitterstoffe, treffen wir — in sehr verunreinigter Form — als appetitanregende Mittel in Form von Likören. Worauf ihre eigenartige Wirkung beruht, ist nicht bekannt¹⁾. Reine Bitterstoffe lernen wir nur von der unangenehmen Seite, in Krankheitsfällen, kennen. Denn die große Mehrzahl der künstlichen Arzneimittel schmeckt bitter.

Die Kohlehydrate sind von unvergleichlich größerer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung als die synthetischen Süßstoffe. Erstere sind in ausgezeichneten Werken²⁾ ausführlich behandelt worden. Letztere sollen an dieser Stelle die Beachtung finden, die ihnen Wissenschaft und Praxis schuldig ist. Das Saccharin ist zurzeit der einzige Süßstoff, der noch im Handel befindlich ist. Seine Konkurrenten, das Dulcin und Glucin, konnten sich nicht behaupten, weil sie dem älteren Präparat an Süßkraft wesentlich nachstehen. Letzteres ist auch, weil seine physiologische Eigenart ein völliges Novum war, am eingehendsten, und zwar nach jeder möglichen Richtung hin, wissenschaftlich untersucht worden.

Von allergrößtem Interesse ist es, zu beobachten, wie die technische Darstellung des Saccharins von der Gesetzgebung beeinflußt worden ist. Unser Patentgesetz, welches Stoffpatente nicht kennt und nur die Darstellungsmethode schützt, hat sich gut bewährt. Es hat die

¹⁾ Der einzige reine Stoff, der direkt zur Anregung des Appetits empfohlen wurde ist das Orexin.

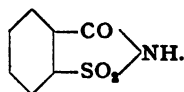
²⁾ Siehe S. 201, 243.

Erfindertätigkeit angespornt, so daß jede nur erdenkliche Darstellung gefunden wurde, und die Ausbeuten andauernd gesteigert wurden. So kam es, daß der Preis des fertigen Produktes allmählich auf $\frac{1}{20}$ des ursprünglichen sank. Man erinnert sich an die Geschichte eines Riechstoffes, des Vanillins, die genau denselben Verlauf nahm¹⁾. Dann wurde durch die Gesetzgebung der verschiedenen Länder das Anwendungsgebiet des Süßstoffes eingeschränkt. In Deutschland wurde er durch die Reichsgesetze vom 6. Juli 1898 und 7. Juli 1902 ausschließlich auf das Gebiet der Medizin verwiesen. Er wurde andererseits von dem Wettbewerb des Dulcins und Glucins befreit und monopolisiert. Die Technik hat deshalb am Ausbau der Darstellungsverfahren alles Interesse verloren. Neue Süßstoffe zu suchen ist gleichfalls eine undankbare Aufgabe; denn die Aussicht einen wertvolleren, d. h. intensiveren als Saccharin zu finden ist gering. Maßgebend für die Gesetzgebung war nicht nur die Befürchtung, daß der Zuckerkonsum durch den Wettbewerb der synthetischen Süßstoffe eine für die Landwirtschaft unerwünschte Beschränkung finden könnte, sondern auch die Überzeugung, daß ein Ersatz des Rübenzuckers durch Saccharin usw. nicht vollwertig und deshalb nicht erstrebenswert ist. Denn Saccharin ist im Gegensatz zum Zucker kein Nahrungs-, sondern nur ein Genußmittel.

Wir behandeln von den drei künstlichen Süßstoffen das noch im Handel befindliche Saccharin ausführlich, die beiden anderen, Dulcin und Glucin, kurz, und verweisen ferner auf die schon auf den S. 702, 708; 686, 691; 640, 646 gemachten Ausführungen (siehe auch A. Klages; R. O. Herzog, chemische Technologie der organischen Verbindungen, Heidelberg, 1912, C. Winter).

I. Saccharin,

o-Benzoesäuresulfimid,



Über die Priorität der Entdeckung des Saccharins hat zwischen I. Remsen²⁾ und C. Fahlberg ein Streit stattgefunden. Die ersten Angaben über den Körper und seine Süßkraft finden sich in einer gemeinsamen Publikation beider Autoren³⁾, die also zusammen als Entdecker gelten müssen.

¹⁾ Auch die frühere „Rübensteuer“ welche die gesäuberten Zuckerrüben mit einem Steuersatze belegte, der 1841 für 100 kg 0,10 M. betrug und mehrfach erhöht, 1885 auf 1,70 M. angewachsen war, hatte den Vorzug, zur Vervollkommnung des Rübenbaues; und zur Verbesserung der Apparatur anzuspornen, um die Zuckerausbeute möglichst zu steigern.

²⁾ Siehe I. Remsen, B. 20, 2275; C. Fahlberg, B. 20, 2928.

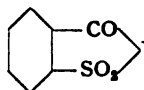
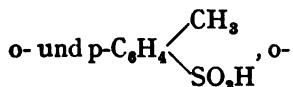
³⁾ B. 12, 470, eingegangen 14. März 1879 bei der Redaktion.

1. Darstellung.

Die Darstellungsverfahren des Saccharin in der Patentliteratur, zum geringen Teil auch niedergelegt¹⁾. Trotz seiner einfachen Zusammensetzung ein recht schwer zugänglicher Körper von Erfindergeist notwendig gewesen, um den billigen Preis auf den Markt bringen zu der Darstellung beruht weniger auf der Größe die man durchführen muß, um zum Ende mehr auf der Trennung von o- und p- is, um ein reines Präparat zu erhalten bis jetzt das wichtigste geblieben in Deutschland ausgeübt wird, nimmt sich Dieses aber liefert bei der Verarbeitung, von denen nur die ersteren später die Verfahren, welche, von die Trennung ersparen, deshalb doch teurer einstellen, weil das gewinnen ist.

a) Ausgang

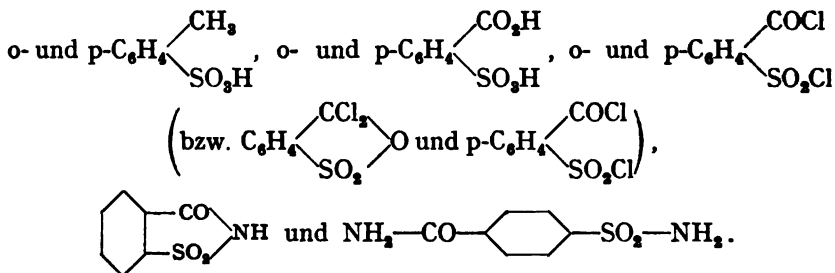
α) Aus Toluol erhält man ein Gemisch von o- und p-Toluol Natriumsalze, in die entsprechenden Amide über. Bei der Gewinnung von Saccharin, andererseits p-S sind also:



Die Trennung dieser Etappen erfolgt durch Furfuryloxchlorid, es jetzt in der

β) Weniger den entsprechenden zugehörigen C handeln. Man benzoessäure

¹⁾ Sämtliche erloschen.



Einige Modifikationen dieser Grundverfahren werden sich im Laufe der Ausführungen einschalten lassen.

α) Erstes Verfahren. (Oxydation der Toluolsulfamide.)

Darstellung der Toluolsulfonsäuren¹⁾ und ihre Trennung.

3 T. Toluol werden mit 8 T. konz. Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur gerührt, bis der Kohlenwasserstoff völlig gelöst ist. Man gießt das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, entfernt die Schwefelsäure durch überschüssiges Calciumcarbonat (Kreide) und setzt die Lösung der Ca-Salze mit Soda um. Man gewinnt durch Eindampfen ein Gemisch der Natriumsalze, welches ca. 40 % der o-Verbindung enthält. Zur Trennung empfehlen A. Engelhardt und P. Latschinoff²⁾ 1865 die verschiedene Löslichkeit der Kalisalze in Wasser. Das Salz der p-Säure ist leichter löslich, hält aber so viel der isomeren Verbindung in Lösung, daß die Trennung sehr unvollkommen und deshalb unzweckmäßig ist. Ähnlich verhalten sich die Natrium-, Baryum-, Calcium-, Aluminium- und Bleisalze. Wohl aber ermöglichen die Magnesiumsalze³⁾ eine Trennung. Man befreit zu diesem Zwecke das Sulfurierungsgemisch mit Calciumcarbonat von freier Schwefelsäure und führt die Lösung der Sulfonsäuren mit Magnesiumoxyd oder Carbonat in die Salze über, oder man sättigt das Rohprodukt völlig mit Calciumcarbonat und setzt die Kalksalze mit Magnesiumsulfat um. Man dampft das Filtrat so weit ein, daß nur das Salz der p-Toluolsulfonsäure auskrystallisiert, während das gesamte o-Salz und ein wenig p-Salz in Lösung bleiben. Diese wird mittels Pottasche oder Soda umgesetzt. Man gewinnt neben Magnesiumcarbonat die entsprechenden Alkalisalze der o-Toluolsulfonsäure, die man direkt oxydieren kann⁴⁾. Auch die Zinksalze⁵⁾ gestatten die gewünschte Trennung. Man verfährt wie eben beschrieben, mit dem einzigen

¹⁾ C. Fahlberg, New York, und die Erben des Kaufmanns A. List, Leipzig, D.R.P. 35211, Kl. 12, 16. August 1884; E.P. 6626 (1885); F.P. 163797; Ö.P. 38, 1975; C. Fahlberg und I. Remsen, B. 12, 463.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1860, 617.

³⁾ C. Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., D.R.P. 103943, Kl. 12, 25. April 1895; A.P. 564784; E.P. 10955 (1895); F.P. 247894.

⁴⁾ Siehe unten D.R.P. 103298.

⁵⁾ C. Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., D.R.P. 103299, Kl. 12, 11. März 1898; E.P. 17401 (1896).

ZnCO₃ bzw. ZnSO₄ ersetzt. Das anorganische Magnesium- und Zinkcarbonat werden zum Teil direkt zurückgewonnen, zum Teil sind sie in die Salze der p-Toluolsulfonsäure übergegangen, deren Nutzbarmachung später besprochen wird¹⁾.

Eine Trennung der Natriumsalze oder der freien Sulfonsäuren selbst wird durch ihre verschiedene Löslichkeit in einer wenig verdünnten Schwefelsäure ermöglicht²⁾. Man behandelt 1 T. Natriumsalz mit 4 T. 66 proz. Schwefelsäure in der Kälte oder bei gelinder Wärme 4 Stunden lang. Nur das Salz der p-Säure geht in Lösung. Man zentrifugiert und isoliert o-Toluolsulfonsäure als Calciumsalz. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die Trennung der freien Sulfonsäuren³⁾. Man sulfuriert 110 T. Toluol mit 600 T. konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, fügt dann unter starker Kühlung 250 T. Eis oder Wasser hinzu und saugt die p-Säure ab, während man das Filtrat in bekannter Weise auf Calcium- oder Natriumsalz verarbeitet. Dieses Verfahren läßt sich noch weiter ausgestalten. Man kann nämlich nach Entfernung der p-Verbindung auch die o-Säure durch geeigneten Wasserzusatz zum Auskrystallisieren bringen und, wenn man einen geringen Teil von ihr opfert, in völliger Reinheit isolieren⁴⁾. Zu 400 kg Schwefelsäure (66° Bé) läßt man langsam unter Rühren 184 kg Toluol und 240 kg Oleum von 25 % SO₃-Gehalt zufließen. Die Temperatur wird auf 14—16° gehalten. Nach Verbrauch des Toluols gibt man 140 kg Eis oder Wasser hinzu, ohne die Temperatur über 20° steigen zu lassen. Es fallen 95 % der gesamten p-Verbindung = 60—65 % der Sulfonsäuren aus. Das spezifische Gewicht des Filtrats ist nunmehr $d = 1,58$. Es enthält 67—68 % Schwefelsäure. Scheidet man nun durch Wasserzusatz die o-Säure sofort ab, so ist sie noch mit etwas isomerer Substanz verunreinigt. Sie gibt bei der Verarbeitung ein Sulfochlorid von 90—95 % Reinheitsgrad. Fügt man aber erst 5 kg Wasser zu und kühlt dann auf 10° ab, so fällt der Rest der noch gelösten p-Säure zusammen mit etwas o-Verbindung völlig aus. Dann versetzt man das Filtrat mit 135—140 kg Wasser, kühlt mindestens 48 Stunden auf —5° ab und gewinnt so 35 % o-Sulfonsäure in fester Form.

Darstellung der Toluolsulfochloride und ihre Trennung.

Das Gemisch der völlig entwässerten Natriumsalze der Toluolsulfonsäuren wird mit Phosphortrichlorid⁴⁾ gemischt. Man leitet dann bei einer Temperatur, die hart unterhalb des Siedepunktes des Phosphor-

¹⁾ Siehe S. 782.

²⁾ Martin und J. Lange, Amersfoort (Holland), D.R.P. 57 391, Kl. 12, 23. September 1890; E.P. 15 778 (1870); Soc Buchet & Co., F.P. 232 539.

³⁾ Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, D.R.P. 137 935, Kl. 12, 17. Juli 1901; F.P. 312 797, 17. Juli 1901; E.P. 14 390, 15. Juli 1901; E.P. 16 299, 23. Juli 1903; A.P. 692 598, 4. Februar 1902 (A. Baur).

⁴⁾ D.R.P. 35 211, Kl. 12, 16. August 1884; C. Fahlberg und I. Remsen, B. 12, 469.

oxychlorids liegt, einen Chlorstrom ein. Die Reaktion verläuft sehr glatt, viel besser, als wenn man mit dem festen und deshalb unbequem zu hantierenden Phosphorpentachlorid arbeitet. Man destilliert schließlich das POCl_3 ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, um das Gemisch der Sulfochloride abzuscheiden. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Chloride können nicht durch Vakuumdestillation getrennt werden, weil ihre Siedepunkte bei 10 mm B. nur um 9° auseinander liegen. Eine ungefähre Trennung erzielt man durch starke Abkühlung. Dann krystallisiert die Hauptmenge der festen p-Verbindung aus. Immerhin hält die flüssige o-Verbindung noch ca. 30 % des Isomeren selbst bei -20° in Lösung. Eine bessere Trennung erzielt man durch eine Kombination von Vakuumdestillation und Abkühlung¹⁾. Man gewinnt z. B. durch Abkühlung des Rohproduktes 30 % p-Toluolsulfochlorid. Aus dem flüssigen Filtrat destilliert man im Vakuum ca. 30—40 T. ab. Diese sind reines o-Chlorid. Den Rückstand kühlt man ab und bringt dadurch ca. 10—12 T. p-Chlorid zum Auskrystallisieren. Dann folgt wieder die fraktionierte Destillation usw. Durch öftere Wiederholung des Verfahrens, nach dem die Technik jetzt arbeitet, gelangt man zu einem ziemlich reinen Chlorid²⁾.

Reine o-Toluolsulfonsäure wird in beschriebener Weise in ihr Chlorid übergeführt. Man kann aber auch ihr Magnesiumsalz, dessen Gewinnung oben beschrieben wurde, in das Chlorid verwandeln³⁾. In 1250 kg Chlorsulfonsäure trägt man 250 kg des entwässerten Salzes ein. Die Temperatur soll unter $15-18^\circ$ bleiben. Nach mehreren Stunden gießt man auf 1000 kg Eis usw. Die Ausbeute besitzt 226 kg, kann aber auf 240 kg (d. i. über 90 %) gesteigert werden.

Schließlich kann man die Sulfochloride auch aus dem Toluol direkt erhalten⁴⁾. Man läßt z. B. 2 Mol Schwefelsäure monochlorhydrin in der Kälte auf 1 Mol Toluol oder 2 Mol Pyrosulfurylchlorid auf 3 Mol Toluol unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff einwirken. Einen Teil der Sulfosierungsmittel kann man durch Chlorkohlenoxyd, Thionylchlorid, Phosphortri- oder Oxychlorid ersetzen. Zweckmäßiger arbeitet man nach folgendem Rezept⁵⁾: Man läßt in 400 kg auf 0° abgekühlte Chlorsulfonsäure langsam 100 kg Toluol unter Umrühren einfließen. Wenn die Chlorsulfonsäure frei von H_2SO_4 und SO_3 ist, genügen auch 350 T. Die Temperatur soll 25° nicht übersteigen. Man

¹⁾ Majert und Ebers, G. m. b. H. Grünau-Berlin, D.R.P. 95 338, Kl. 12, 14. Oktober 1896; A.P. 603 195; E.P. 6581 (1897); F.P. 264 892, 11. März 1897.

²⁾ F. Ullmann und A. Lehner, B. 38, 730.

³⁾ Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, D.R.P. 142 116, Kl. 12 o, 17. Juli 1901; E.P. 14 390, 15. Juli 1901; F.P. 312 797, 17. Juli 1901; A.P. 692 598, 1. Juni 1901.

⁴⁾ W. Majert, Berlin, D.R.P. A. M 5410, Kl. 12, 7. Oktober 1887, versagt 12. Dezember 1888; R. Barge und L. Givaudan, E.P. 1877 (1903); P. Claesson und K. Wallin, B. 12, 1849.

⁵⁾ Soc. chim. des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, D.R.P. 98 030, Kl. 12, 4. August 1894; E.P. 25 273 (1894); F.P. 256 191, 12. Mai 1896; dieselbe Firma D.R.P.A. S 12 641, Kl. 12, 12. Juli 1899, versagt Juni 1901; E.P. 9962, 11. Mai 1899.

rührt noch 12 Stunden, giebt dann auf Eis, trennt das Toluolsulfochlorid ab und kühlt es 12 Stunden auf -20° . Ausbeute an flüssiger o-Verbindung 60 % der theoretisch möglichen Chloride. Dieses Verfahren wird jetzt in der Technik ausgeführt.

Auch eine Mischung von Chlorsulfosäure und Schwefelsäure kann zur Herstellung der Sulfochloride dienen¹⁾.

o- und p-Chlorid entstehen in ungefähr demselben Verhältnis bei der Reaktion, wie man sie mit konz. Schwefelsäure gewinnt; daneben bildet sich auch etwas m-Toluolsulfonsäure²⁾.

o-Toluolsulfochlorid: Sdp.₁₀ 126° , $d_{17}^{17} = 1,3443$.

p-Toluolsulfochlorid schmilzt bei 69° , Sdp.₁₅ $145/146^{\circ}$, Sdp.₀ 80° .

Darstellung der Toluolsulfonamide und ihre Trennung.

Wenn man Toluolsulfochloride mit wäßrigem Ammoniak in Amide überführt, so geht ein Teil des Materials durch Umwandlung in die Toluolsulfonsäuren verloren; deshalb behandelt man das Chlorid zweckmäßig mit Ammoniumcarbonat oder trockenem Ammoniak³⁾ bei äußerer Erwärmung. Zur Trennung der isomeren Amide kann man verschiedene Eigenschaften derselben ausnutzen. Doch gelingt sie niemals auf Anhieb glatt. Das p-Amid hat z. B. eine größere Affinität zu Alkalien und bleibt deshalb gelöst, wenn man eine alkalische Lösung der Amide mit einer Säure fraktioniert fällt⁴⁾. Dieses Verfahren wird zurzeit ausgeübt. Man löst z. B. 170 kg rohes Amid in 300—500 l Wasser durch Zusatz von 40 kg Natriumhydrat. Fügt man 153 kg 20 proz. Salzsäure hinzu, so fällt ein an o-Amid reicheres Produkt aus. Selbstverständlich geht es auch an, das Rohamid mit einer ungenügenden Menge kaustischen oder kohlen-sauren Alkalis oder Erdalkalis zu behandeln, um nur die p-Verbindung in Lösung zu bringen. Ein anderes, gleichfalls praktisches Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Alkalisalze der Toluolsulfonamide⁵⁾. Das Natriumsalz des o-Toluolsulfonamids ist schwerer als das der p-Verbindung löslich. Die Kontrolle der Reinheit wird durch die Bestimmung der Schmelzpunkte ermöglicht. o-Amid schmilzt bei $155-156^{\circ}$, p-Amid bei 137° . Gemische schmelzen niedriger und unschärfer. Man löst z. B. 34 kg Rohamid (Schmpt. $125-139^{\circ}$) in 12 l Natronlauge, von der 105 l 80 kg NaOH enthalten, und 50 l Wasser. Nach mehreren Tagen saugt man die Krystalle ab. Sie liefern 10 kg weißes o-Amid (Schmpt. $152-155^{\circ}$), während die Mutterlauge 22 kg Abfallamid (vom Schmpt. ca. 125°) gibt. Die Lauge enthält auch verunreinigende Farbstoffe. 34 kg gefärbtes Rohamid (Schmpt. $120-138^{\circ}$) werden in 40 l

¹⁾ R. Barge und L. Givaudan, E.P. 1877 (1903).

²⁾ Conf. P. Claesson und K. Wallin, l. c.

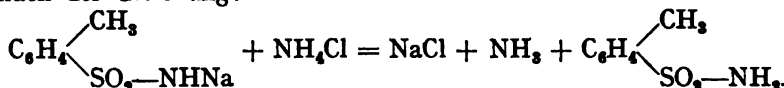
³⁾ D.R.P. 35 211; C. Fahlberg und I. Remsen, B. 12, 469.

⁴⁾ F. v. Heyden Nachf. Radebeul, D.R.P. 76 881, Kl. 12, 20. Mai 1892; E.P. 22 726 (1894).

⁵⁾ F. v. Heyden Nachf., Radebeul, D.R.P. 77 435, Kl. 12, 21. März 1894; E.P. 10 769 (1893) und 6198 (1894).

Natronlauge, enthaltend 8 kg NaOH kalt gelöst usw. Man erhält 12 kg gereinigtes o-Amid (Schmpt. 150—156^o) und 20 kg gefärbtes Abfallamid (Schmpt. 115—133^o). Das letztere kann man nochmals derselben Operation unterwerfen. Die günstige Menge Lauge und Wasser muß durch Vorversuche ermittelt werden.

Nach einer dritten Methode wendet man Salmiak¹⁾ an, um die Amide aus ihrer alkalischen Lösung auszufällen. Wiederum kann man die Mengen so bemessen, daß eine teilweise Trennung der Isomeren erzielt wird. Säuren, selbst Kohlensäure und saure Salze (Dinatriumphosphat, Borax, Natriumbicarbonat usw.), fällen, selbst wenn sie alkalisch reagieren, die Amide aus ihrer alkalischen Lösung aus, normale Alkali- und Erdalkalisalze aber nicht. Der Salmiak reagiert leicht nach der Gleichung:



Man leitet die Fällung am besten so, daß man erst den größeren Teil des o-Amides, dann eine Mischfraktion und schließlich reines p-Amid isoliert, und verwendet vorteilhaft die Salmiaklauge, die man bei der Einwirkung von Ammoncarbonat auf die Toluolsulfochloride erhält. Denn diese Lauge enthält stets noch etwas Toluolsulfonamid gelöst, das also so dem Betriebe wieder zugeführt wird. 200 kg Rohamid (= 130 kg o- und 70 kg p-Verbindung) werden in 235 kg Natronlauge (enthaltend 200 g NaOH in 1 l Lauge) von 23^o Bé gelöst. Man fügt eine Lösung von 35 kg Salmiak in 80—90 l Wasser hinzu. Ausbeute 110 kg Amid. Aus dem Filtrat erhält man mit 10 kg Salmiak eine Mittelfraktion, die mit der nächsten Portion Amid zusammen verarbeitet wird. Je 370 kg Rohamid werden in 300 kg Natronlauge (38^o Bé) gelöst. Mit Salmiak erhält man 260 kg o-Amid, mit Salzsäure dagegen nur 240 kg. Man fügt so lange Salmiaklösung hinzu, bis eine mikroskopische Prüfung das Erscheinen von p-Toluolsulfonamidkrystallen ergibt.

Schließlich kann man technisches Toluolsulfonamid auch durch eine Kombination von Umkrystallisieren und Rückverwandlung in die Sulfochloride, die man durch Ausfrieren trennt, reinigen²⁾. Wenn man nämlich technisches Sulfonamid, das ca. 75 % o-Amid enthält, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, so gewinnt man reines o-Amid und ein Abfallamid, welches aus 70 % p- und 30 % o-Amid besteht, die durch Krystallisation nicht mehr trennbar sind. Das Gemisch wird nach H. Limpricht³⁾ mit Chlorsulfosäure in die Toluolsulfochloride übergeführt, die durch Ausfrieren ein Gemisch von 70 % o- und 30 % p-Verbindung liefern. Aus diesem stellt man wieder das Amid her und krystallisiert es aus Alkohol um. Ausbeute an o-Amid

¹⁾ R. Barge und L. Givaudan, Genf, D.R.P. 154 655, Kl. 12 o, 17. Februar 1903, erloschen Januar 1905; E.P. 848, 13. Januar 1903.

²⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 133 919, Kl. 12 o, 7. Februar 1902.

³⁾ B. 18, 2172.

da sie beim Kochen mit Natronlauge in o-Sulfaminbenzoësäure und o-Toluolsulfamid gespalten wird. (A. Klages l. c.).

Zur Trennung des Saccharins von p-Sulfaminbenzoësäure kann man Aceton¹⁾ anwenden oder Xylol²⁾. Man laugt z. B. in einem geeigneten Apparat Rohsaccharin mit der 10 fachen Menge technischem Xylol am Rückflußkühler aus, bis der Rückstand nicht mehr süß schmeckt. Das Saccharin krystallisiert schon während der Operation, völlig aber beim Erkalten aus. 1 T. Saccharin löst sich in 60 T. heißem Xylol, 1 T. p-Sulfaminbenzoësäure erst in 2298 T.

Saccharin hat eine größere Verwandtschaft zu Alkalien und alkalischen Erden als p-Sulfaminbenzoësäure. Auf diese Beobachtung gründet sich eine Trennung³⁾, die namentlich in den ersten Jahren der Darstellung des Süßstoffes von Wichtigkeit war. Fügt man zu der Mischung der Alkalisalze der beiden Substanzen eine Säure, welche stärker als die p-Sulfaminbenzoësäure ist, in der ihr äquivalenten Menge hinzu, so fällt sie aus, während Saccharin in Lösung bleibt. Man kann natürlich auch das Gemisch in eine Lösung bringen, die nur soviel Alkali enthält, daß ausschließlich Saccharin gebunden wird. Als Säure kann man anwenden Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Saccharin selbst sowie Rohsaccharin; als Alkalien beider zweiten Methode: Natron- und Kalilauge, alkalische Erden, Alkalicarbonate. Aus praktischen Gründen nimmt man aber in beiden Fällen etwas mehr als die äquivalente Menge Säure oder Alkali. Eine kalte konzentrierte, annähernd gesättigte oder neutrale Lösung der Mischung von Alkalisalzen der o- und p-Säure, wie man sie nach D.R.P. 35 211 erhält, wird mit je 40 T. Salzsäure auf 200 T. p-Säure versetzt. Man erhitzt auf ca. 100°. Beim Erkalten scheidet sich die gesamte p-Säure ab. Die Salzsäure kann man durch Rohsaccharin ersetzen, von dem nur die o-Verbindung reagiert. Will man die zweite Methode anwenden, so muß man auf 185 T. o-Verbindung 55 T. Kalihydrat anwenden. Nur das Saccharin geht alsdann in Lösung. Es wird aus dem Filtrat mit Mineralsäure freigemacht.

Da die Salze der p-Sulfaminbenzoësäure im allgemeinen schwerer löslich als die des Saccharins sind, so ist eine Trennung möglich, indem man Lösungen der Kalium-, Ammonium, Calcium-, Baryum- oder Magnesiumsalze so weit eindampft, daß möglichst nur das p-Salz auskrystallisiert⁴⁾. Auch das basische Kupfersalz der p-Sulfaminbenzoësäure ist etwas schwerer löslich als das des Saccharins, aber immerhin nicht so viel, daß man eine Trennung darauf basieren kann. Gibt man aber zur neutralen Alkalisalzlösung nur so viel Kupfersulfat

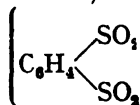
¹⁾ S. A. Jackson und A. J. Pennington, E.P. 6065, 12. März 1902.

²⁾ B. Jaffé und Darmstädter, Charlottenburg, D.R.P. 87 287, Kl. 12, 27. April 1895.

³⁾ C. Fahlberg, Salbke b. Magdeburg, D.R.P. 64 624, Kl. 12, 26. November 1891.

⁴⁾ F. v. Heyden Nachf., Radebeul b. Dresden, D.R.P.A. H 13 233, Kl. 12, 3. März 1893, versagt 9. Januar 1895.

hinzu, als der vorhandenen p-¹ letztere als Kupfersalz aus¹).



Saccharinnatrium bleibt in Lösung (o-Verbindung enthaltend) werden löst und mit einer warmen Lösung von Kupfervitriol versetzt. Man filtriert (p-Cu-salz); dann fällt man noch aus (ca. 2,5 kg) und schließlich (= 3,5 kg).

p-Sulfaminbenzoesäure bildet ohne zu schmelzen, zersetzen.

Oxydiert man rohes Toluol besser Permanganatlösung nicht Lösung, so erhält man neben p- sondern o-Sulfaminbenzoesäure²). und Estern bequem in Saccharin Lösung von reiner o-Sulfaminbenzoesäure technisch durch Oxydation mit Natriumlösung längere Zeit mit üblicher³) erhitzt man sie aber mit Kupferchlorid auf 160°. Dann kommt der Braunstein ca. 20 % freies Alkali nicht entzogen werden kann.

o-Sulfaminbenzoesäure hat ein charakteristisches Isomere der p-Reihe. aus⁴), wenn man bei einer Temperatur Mineralsäure zu dem Gemisch zusetzt. Die Kongopapierreaktion zeigt. Das Filtrat Säure zerlegt.

Durch Erhitzen der o-Sulfaminbenzoesäure Saccharin⁴). Doch beträgt die Anhydridbildung noch erheblich weniger. In quantitative Anhydridbildung gelingt aber diese Anhydridisierung oder schwach rauchender Schwefelsäureaminbenzoesäure in 120 kg rauchend

¹) Staßfurter chem. Fabr. vorm. Völklinger Barge, Staßfurt, D.R.P. 96 106, Kl. 12, 13.

²) C. Fahlberg und R. List, B. 20 Am. 8, 176.

³) Saccharinfabrik A.-G., vorm. Fahlberg, Barmen a. E., D.R.P. 220 171, Kl. 12 0, 13.

⁴) C. Fahlberg und R. Barge, B. 21

⁵) Chem. Fabr. vorm. Sandoz, Basel, D.R.P. 1899; E.P. 19 629, 29. Sept. 1899; A.P. 651 000

bei einer Temperatur unter 40° ein, läßt 24 Stunden stehen, gießt dann auf ein Gemisch von 300 kg Eis und 100 kg Wasser und saugt das Saccharin nach 12 Stunden ab. Ausbeute 95 % d. Th.

Auf einem Umweg kann man o-Sulfaminbenzoësäure in Saccharin verwandeln, nämlich mittels ihres Äthyl- oder Methyl-esters. Die Ester können aus den Salzen der Säure durch Einwirkung von Jodalkyl¹⁾ oder durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas²⁾ erhalten werden. Technisch brauchbare Resultate ergibt aber nur folgendes Verfahren³⁾. Man erhitzt die möglichst absolut-alkoholische Lösung der Säure mit nicht zuviel Mineralsäure und destilliert den Alkohol ab. 40 kg 98 proz. Spiritus und 10 kg Sulfaminbenzoësäure werden mit 2 kg konz. Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man gießt das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser. 100 kg 99 proz. Methylalkohol, 50 kg o-Sulfaminbenzoësäure und 12 kg konz. Schwefelsäure werden gekocht und wie oben verarbeitet.

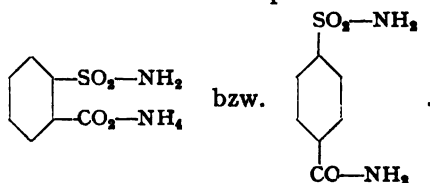
Der Äthylester geht beim Schmelzen oder Kochen mit Kalilauge in Saccharin über⁴⁾.

Über o-Sulfaminbenzoësäure und ihren Ester siehe S. 793, 796.

β) Zweites Verfahren (Oxydation der Toluolsulfonsäuren).

Von geringer Bedeutung für die Technik sind diejenigen Verfahren zur Darstellung von Saccharin, welche die notwendige Oxydation der Methylgruppe in einem möglichst frühen Operationsstadium vornehmen. Man muß die p-Verbindung mitoxydieren, hat eine komplizierte Trennung und aus verschiedenen Gründen schlechte Ausbeuten. Der allgemeine Gang des Prozesses ist folgender:

Man stellt nach dem Patent 35 211 ein Gemenge von o- und p-Toluolsulfonsäure her und oxydiert es mit beliebigen Mitteln⁵⁾. Man erhält nahezu gleiche Teile o- und p-Sulfobenzoësäure. Diese werden in die Alkalisalze verwandelt und letztere mit Phosphortrichlorid und Chlor in die Benzoësulfochloride übergeführt. Erwärmt man nun deren Gemisch mit der berechneten Menge Ammoncarbonat, so erhält man o-sulfaminbenzoësaures Ammon neben p-Sulfobenzoësaurediamid



¹⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **20**, 1601, 1603.

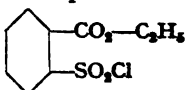
²⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **20**, 1603.

³⁾ Chem. Fabr. v. Heyden Nachf., G. m. b. H., Radebeul b. Dresden, D.R.P. 101 483, Kl. 12, 3. Januar 1897; B. R. Seifert und v. Heyden, A.P. 604 503, 27. Januar 1897; E.P. 1164, 15. Januar 1897.

⁴⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **20**, 1601, 1602.

⁵⁾ C. Fahlberg, New York, und die Erben von A. List, Leipzig, D.R.P. 35 717, Kl. 12, 16. August 1884; C. Fahlberg und I. Remsen, B. **12**, 473; E.P. 6626 (1885); Ö.P. 38/1975.

Rückstand genau mit Pottasche oder Ammoniak und dampft ein. Das

Salz gibt mit Phosphoroxychlorid das Esterchlorid 

aus dem man mit Ammoniak unter gleichzeitiger Verseifung o-sulfaminbenzoësaures Ammon gewinnt. 100 T. Salz werden mit 10 T. Phosphoroxychlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man gießt in Eiswasser und trägt das isolierte ölige Chlorid in wäßriges Ammoniak ein. Das Filtrat liefert beim Ansäuern Saccharin. Das Verfahren vermeidet es, die Carboxylgruppe in das Chlorid überzuführen, spart also an Reagenzien (Phosphorchloriden und Ammoniak), verwendet ferner nicht das schwer zu handhabende Pentachlorid und gasförmiges Ammoniak, leidet aber an dem erheblichen Mangel, daß das Ausgangsmaterial technisch schwer zugänglich ist.

Diesen Mangel beseitigt ein Verfahren¹⁾, welches aus dem Gemisch

der beiden Sulfobenzoësauren erst die Ester $C_6H_4 \begin{cases} CO_2-C_2H_5 \\ SO_3H \end{cases}$ und aus

diesen die Chloride $C_6H_4 \begin{cases} CO_2-C_2H_5 \\ SO_2Cl \end{cases}$ gewinnt. Diese werden durch

Ausfrieren teilweise getrennt. Die o-Verbindung ist bei -15° flüssig; die p-Verbindung schmilzt bei 55° . Erstere löst aber bis zu 25% ihres Gewichtes von der letzteren auf. Die Chloride verhalten sich gegen Ammoniak verschieden. Die o-Verbindung liefert Saccharin-ammon, die p-Verbindung je nach den Versuchsbedingungen p-Sulfaminbenzoësaureester, p-Sulfaminbenzoësaure oder p-Sulfobenzoësaurediamid, deren Trennung von dem Süßstoff keine Schwierigkeiten macht. Das Mono- oder Dikaliumsalz des Gemisches der isomeren Säuren wird scharf getrocknet und mit 95—96 proz. Alkohol übergossen. Durch Einleiten von HCl-Gas

erhält man die Ester, deren Alkalisalze $C_6H_4 \begin{cases} CO_2-C_2H_5 \\ SO_3Me \end{cases}$ mit Phosphor-

pentachlorid in die Sulfochloride übergehen usw. 100 kg Sulfochloridgemisch (ca. 50 % o-Verbindung enthaltend) werden mit 30 kg gasförmigem Ammoniak bei gewöhnlichem Druck behandelt. Man dampft das überschüssige Ammoniak weg und zieht mit wenig Wasser das Saccharinsalz aus. Ungelöst bleibt p-Sulfaminbenzoësaureester. Man behandelt 100 kg Esterchlorid mit 30 kg Ammoniakgas, kocht mit Sodalösung, enthaltend 25 kg Soda, das Ammoniak weg und verseift hierdurch den Ester der p-Verbindung. p-Sulfaminbenzoësaure wird nach D.R.P. 64 624 vom Saccharin getrennt. Erhitzt man schließlich das Esterchlorid mit überschüssigem Ammoniak oder mit Ammoncarbonat (auf 100 kg Chlorid 40 kg Ammoniakgas) bei geringem Über-

¹⁾ C. Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., D.R.P. 103 298, Kl. 12. 25. April 1895; A.P. 564 784; F.P. 247 894.

ian

amic



oge (

ekt,

id

viam

mint
 ulfo
 dur
 usg
 ein
 g s
 und
 mel
 iges
 e bl
 lkol
 erder
 cht⁶
 it W
 noni
 dem
 ler

osäur
 benz
 Laie
 . Si
 vers
 in 1
 B. 22

Ba
 (1895
 35, K



lauge gekocht, um es in den Süßstoff überzuführen. Das Diamid kann auch aus o-Benzoëlsulfonsäuredichlorid mit wässrigem Ammoniak gewonnen werden¹⁾.

Man sieht, wieviel Mühe und Intelligenz auf die Ausarbeitung dieser Darstellungsmethoden verwendet worden ist. Es ist klar, daß dasjenige Verfahren am praktischsten ist, welches die Trennung der Isomeren möglichst frühzeitig vornimmt, um nicht den Ballast der p-Verbindung durch viele Operationen mit zu schleppen und unnütz Reagenzien zu verbrauchen. Die Verfahren, welche von dem Sulfobenzoë-säuregemisch ausgehen, kommen nicht mehr in Frage. Selbstverständlich werden Reagenzien, wie Chlor und Ammoniak, nach Möglichkeit zurückgewonnen, der Braunstein zu Permanganat regeneriert und dem Betriebe wieder zugeführt. Die in so großen Mengen gewonnenen p-Verbindungen können auf Benzoëssäure verarbeitet werden²⁾. Die Sulfonsäuren der Benzoëssäure werden nämlich durch überhitzten Dampf bei Gegenwart von überschüssiger konz. Schwefelsäure sehr glatt in Benzoëssäure und Schwefelsäure zerlegt. Es ist gleichgültig, ob man p-Sulfobenzoëssäure oder ihre Salze, Amide, Ester usw. verwendet. 1 T. des p-Präparats wird mit 2 T. konz. Schwefelsäure zusammen mit überhitzten Wasserdämpfen bei mindestens 300° behandelt. Die Benzoëssäure geht mit den Wasserdämpfen rein über und wird als solche oder als Natriumsalz isoliert. Anscheinend wird das Verfahren jetzt nicht mehr ausgeführt. Mischt man p-Toluolsulfochlorid mit Kohle und erhitzt das Gemenge mit überhitztem Wasserdampf unter Druck, so erhält man neben Salz- und Schwefelsäure Toluol, das man dem Prozeß wieder zuführt³⁾. Aus den Magnesium- und Zinksalzen der p-Toluolsulfonsäure kann man auch neben Toluol noch Mg- bzw. Zn-Sulfat gewinnen⁴⁾. Durch Verschmelzen der p-Toluolsulfosäure mit Ätznatron gewinnt man p-Kresol. Eine Zeit lang war auch p-Toluolsulfinsäure als Konservierungsmittel im Handel, die man durch Reduktion von p-Toluolsulfochlorid mit Zinkstaub darstellen kann. Das p-Chlorid selbst findet unbedeutende Verwendung in Farbstoffindustrie.

b) Ausgangsmaterialien: Orthoverbindungen.

Daß man die Darstellung des Saccharins wesentlich vereinfacht, wenn man die Trennung von o- und p-Verbindung vermeidet und von einheitlichem Material ausgeht, liegt auf der Hand. Meist ist dessen Gewinnung kostspielig. Immerhin sind einige Verfahren dieser Art ausgeführt worden.

In erster Linie hat man sich bemüht, reine o-Toluolsulfonsäure oder Derivate aus o-Verbindungen zu gewinnen.

¹⁾ Chem. Fabr. F. v. Heyden, Radebeul b. Dresden, D.R.P.A. C 6209. Kl. 12, 24. Juni 1896, zurückgezogen 17. Februar 1897; E.P. 21926 (1896).

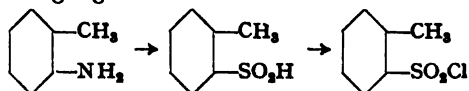
²⁾ C. Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., D.R.P. 101 682, Kl. 12, 25. April 1895; E.P. 10 955 (1895); F.P. 247 894, 4. Juni 1895.

³⁾ D.R.P. 35 211.

⁴⁾ D.R.P. 103 943 resp. 103 299.

Man erhält o-Toluolsulfonsäure durch Oxydation von o-Tolylmercaptan¹⁾. Das Verfahren ist für die Praxis unbrauchbar.

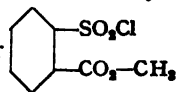
Aus o-Toluidin kann man über die Diazoverbindung mit schwefeliger Säure und Kupferpulver unter bekannten Bedingungen glatt o-Toluolsulfinsäure²⁾, aus Anthranilsäureester desgleichen o-Sulfinbenzoësäureester gewinnen. Behandelt man diese Sulfinverbindungen unter geeigneten Bedingungen mit Chlor, so geben sie mit theoretischer Ausbeute die entsprechenden Sulfochloride³⁾, die, wie besprochen, ein Ausgangsmaterial für Saccharin sind:



Man wendet die Sulfinensäuren in alkalischer Lösung oder wässriger Suspension an. Unbedingt nötig ist ein sehr starker Chlorstrom, den man nur mittels flüssigen Chlors erhalten kann.

10 kg o-Toluolsulfinsäure werden in Natronlauge gelöst. Man leitet Chlor ein, bis kein Öl mehr ausfällt. Man kann auch die Lösung der Sulfinsäure mit Salzsäure ausfällen und in die entstandene Suspension das Gas einleiten. Die Temperatur soll bei diesem Prozeß 35—40° nicht übersteigen. Ausb. 57 % d. Th. Ebenso verfährt man bei der Behandlung des bei 98—100° schmelzenden o-Sulfinbenzoësäuremethyl-

esters, der den bei 64—65° schmelzenden Sulfochloridester



gibt.

Leitet man in die ammoniakalischen Lösungen der Sulfinensäuren Chlor ein, so entstehen direkt die Sulfamide⁴⁾. Man erspart also eine Operation, kürzt die Arbeitszeit ab und vereinfacht die Isolierung. Man löst 7,8 kg o-Toluolsulfinsäure in 15 kg 20 proz. Ammoniak, fügt 8,6 kg Alkohol hinzu und leitet ca. 3,6 kg Chlor ein. Die Temperatur wird auf 35—40° gehalten. Das Amid fällt mit Wasser zum größten Teil, völlig nach dem Abdestillieren des Alkohols aus. 10 kg o-Sulfinbenzoësäureester werden in 13 kg 30 proz. Ammoniak und 10 kg Alkohol gelöst. Man leitet bei ca. 40° 3,6 kg Chlor, ev. unter Kühlung ein. Dann destilliert man den Alkohol ab und fällt den Stüßstoff mit Salzsäure aus. Est ist darauf zu achten, daß bei der Chlorierung stets überschüssiges Ammoniak vorhanden ist.

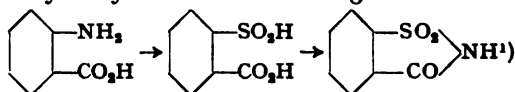
¹⁾ J. H. Ziegler, Basel, D.R.P. Z 1780, Kl. 12, 25. Oktober 1893.

²⁾ L. Gattermann, B. 32, 1136; Farbentfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 95830, Kl. 12, 13. November 1896; E.P. 26139 (1896).

³⁾ Basler chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 124407, Kl. 120, 19. Juni 1900; E.P. 4525, 3. März 1900 und 12585, 12. Juli 1900; A. Bischler und Basler chem. Fabrik, A.P. 667861, 25. August 1900; F.P. 301943, 6. Juli 1900; F. Ullmann und A. Lehner, B. 38, 732.

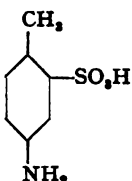
⁴⁾ Basler chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 122567, Kl. 120, 19. Juni 1900; E.P. 12585 (1900).

Noch eine andere Sulfinverbindung ist für Saccharindarstellung brauchbar, nämlich die aus Anthranilsäure gewonnene *o*-Benzoësulfinsäure, die mit Hydroxylamin den Süßstoff gibt.



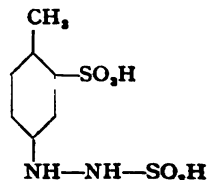
20 g *o*-Aminbenzoësäure werden in 30 g konz. Salzsäure und 100 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotiert. Man leitet dann 30 g SO_2 in die Flüssigkeit ein und versetzt sie mit Kupferpulver. Durch Ausäthern gewinnt man 20 g Sulfinsäure in zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 125° . Man erhitzt sie mit Hydroxylamin 3 Stunden im Druckrohr auf 100° , um sie in den Süßstoff überzuführen.

o-Toluolsulfonsäure gewinnt man, wenn man aus *p*-Toluidin-*o*-

sulfonsäure  die Aminogruppe entfernt. Das geschieht

nach dem bekannten, technisch nicht brauchbaren Verfahren durch Kochen der entsprechenden Diazoverbindung mit Alkohol. Besser tut man, die Diazoverbindung durch Behandlung mit Bisulfit und

Reduktionsmitteln in ein Salz der Sulfosäure¹⁾

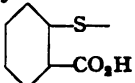


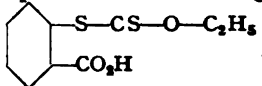
überzuführen, die beim Kochen mit Alkalien leicht reine *o*-Toluolsulfosäure gibt²⁾. 280 T. *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure werden mit einer abgekühlten Mischung von 233 T. Schwefelsäure und 1500 T. Wasser übergossen und bei $7-10^\circ$ mit 106,5 T. Natriumnitrit, das man in 1000 T. Wasser gelöst hat, diazotiert. Man kühlt die Flüssigkeit unter 5° ab und läßt sie in eine ebenso kalte Calciumbisulfitlösung (4—4,5 % CaO-Gehalt) einfließen. Die Reduktion erfolgt durch Zusatz von 40 T. Zinkstaub (Entfärbung!). Man beseitigt dann die Mineralsäure durch Kalk und kocht die vereinigten Filtrate mit 430 T. Barythydrat, bis eine Probe beim Erwärmen mit Natronlauge kein Gas mehr entwickelt. Der überschüssige Baryt wird schließlich durch Ammoncarbonat oder Kohlensäure ausgefällt. Filtrat wird eingedampft und das Natriumsalz abgepreßt. Alkalilaugen sind zur Spaltung weniger geeignet, weil

¹⁾ L. Gattermann, B. **32**, 1144.

²⁾ R. N. Brackett & C. W. Hayes, Am. **9**, 401.

³⁾ Ges. f. chem. Ind. in Basei, Basel, D.R.P. 68 708, Kl. 12, 19. August 1892.

Für die Gewinnung von roher Dithiosalicylsäure und ähnlicher Schwefelverbindungen, die alle den Komplex  enthalten,

ist Anthranilsäure ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial. Man kann die Aminogruppe über die Diazoverbindung durch die schwefelhaltige Gruppe ersetzen¹⁾; z. B. 10 T. Anthranilsäure werden in 150—200 T. verd. Salzsäure, welche 5 T. HCl enthält, gelöst und nach Zusatz von 20 T. Eis mit 6,7 T. Natriumnitrit diazotiert. Man leitet nun Schwefelwasserstoff so lange ein, bis der anfangs gelbe Niederschlag zinnoberrot wird und sich nicht mehr vermehrt. Er wird filtriert und noch feucht in Soda- oder Natronlauge gelöst. Man erwärmt, bis er mit Salzsäure rein weiß ausfällt. Er ist Dithiosalicylsäure. Statt Schwefelwasserstoff kann man auch Sulfide oder die Sulfhydrate der Alkalien und alkalischen Erden oder des Ammoniaks anwenden, und zwar in solcher Menge, daß sie den roten Azokörper direkt in Lösung nehmen. Mit Xanthogenaten²⁾ entsteht der Ester 

der erst verseift werden muß. Zum Zweck der Oxydation erwärmt man 4 T. Dithiosalicylsäure mit 10 T. Salpetersäure (36° Bé) und 30—40 T. Wasser auf dem Wasserbade, trocknet die Flüssigkeit ein und befreit die o-Sulfobenzoësäure durch Lösen in Wasser von unangegriffener Dithiosalicylsäure. Oder man oxydiert letztere (ca. 1 T. auf 5—10 T. Wasser) mit heiß gesättigter Permanganatlösung. Der Prozeß ist beendet, wenn Salzsäure keine Fällung mehr gibt. Man gewinnt aus dem Filtrat das neutrale Kalisalz, das man aber zweckmäßig in das gut krystallisierende saure Salz verwandelt. Die Verarbeitung auf Saccharin erfolgt wie früher beschrieben.

Verreibt man 15,3 kg Dithiosalicylsäure mit 21 kg Phosphorpentachlorid, so entsteht neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid Dithiosalicylsäurechlorid (Krystalle aus Benzol-Ligroin, Schmp. 154°). 13 kg desselben werden mit 20 kg festem Ammoncarbonat gelinde erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird gewaschen. Das Amid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 239°. 21,5 kg der Substanz werden in 1500 l heißem Wasser gelöst bzw. suspendiert. Man läßt eine Lösung von 29,5 kg Permanganat in ca. 1200 l Wasser hinzuffießen. Das Filtrat wird auf ca. 1/5 Vol. eingedampft und scheidet bei Zusatz von Salzsäure den Süßstoff ab.

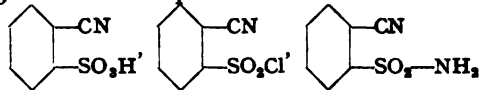
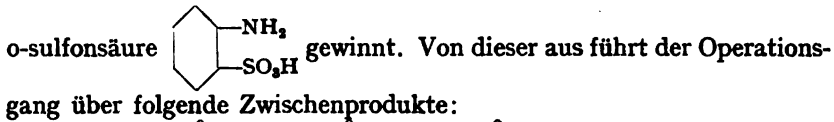
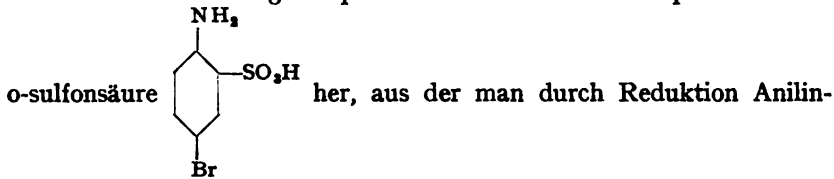
Wie man von o-Aminobenzoësäure ausgehen kann, indem man die NH₂-Gruppe durch SO₃H ersetzt, so kann man auch o-Aminobenzolsulfonsäure als Anfangsglied wählen und deren NH₂-Gruppe gegen CO₂H austauschen. Auf dieser Reaktion beruht das Kreissche³⁾ Saccharinverfahren.

¹⁾ D.R.P. 69 073, Kl. 12, 7. November 1891.

²⁾ R. Leuckart, J. pr. N.F. 41, 186.

³⁾ H. Kreis, A. 286, 385; H. Bradshaw, Am. 35, 339.

Durch Sulfurierung von p-Bromacetanilid stellt man p-Bromanilin-



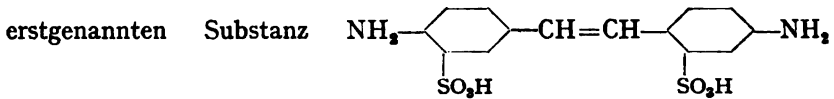
zum Saccharin. 20 g p-Bromacetanilid werden mit 10 g Schwefelsäure bis zum Erstarren der Schmelze und dann noch eine Stunde auf 175° erhitzt. 100 g Bromanilinsulfonsäure werden in 1 l kochendem Wasser mit Soda in Lösung gebracht (schwach alkalische Reaktion!). Dazu gibt man 50 g Zinkstaub, den man mit einer Lösung von 32 g Natriumhydrat angerührt hat, und kocht 6 Stunden lang. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, dann das gelöste Zink mit Soda ausgefällt. Man säuert wiederum an und dampft ein. Die Anilin-o-sulfonsäure wird nunmehr der Diazotierung in üblicher Weise unterworfen. Die noch feuchte Diazoverbindung wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Dieser wird in eine kalte wässrige Kupfercyanalkaliumlösung, welche auf 1 Mol. Sulfonsäure 1 Mol. Kupfercyanür und 6 Mol. KCN enthält, eingetragen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung kocht man auf. Man dampft ein. Es krystallisiert cyanbenzolsulfonsaures Kalium in wasserfreien, zu Rosetten vereinigten Prismen aus.

Man entfärbt dieses durch Kochen mit etwas Salzsäure und Zinkstaub und erhitzt es mit Phosphortrichlorid im Ölbad auf 120°. Das entstandene Phosphoroxychlorid wird abdestilliert und das Chlorid aus Ligroin-Äther umkrystallisiert. Man führt es durch 12 stündige Behandlung mit kalter gesättigter NH₃-Lösung in das Cyanbenzolo-sulfamid über, ein weißes über 250° schmelzendes Pulver, löslich in 100 T. Wasser, aus dem es in Nadeln oder Tafeln krystallisiert. Es wird mit 75 T. Wasser und der molekularen Menge Natriumhydrat gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann säuert man mit Salzsäure an, um das Saccharin auszufällen.

Zum Schluß seien noch 2 weniger wichtige Verfahren zur Darstellung erwähnt. Das eine geht von der p-Diaminostilben-di-o-sulfonsäure¹⁾, das andere von der Benzaldehyd-o-sulfonsäure²⁾ aus. In der

¹⁾ Chem. Fabr. k vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel i. Rheingau, D.R.P.A. C. 5460, Kl. 12, 6. Februar 1895, versagt 30. Dezember 1896; E.P. 1956 (1896).

²⁾ Soc. chim. des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, D.R.P. 94 948 Kl. 12, 5. Dezember 1896; E.P. 27 655 (1896); F.P. 269 127.



entfernt man in üblicher Weise die Aminogruppen, führt die Sulfogruppen in Sulfamide über und oxydiert schließlich. Man gewinnt aus Diaminstilben-di-sulfonsäure p-Dihydrazostilbendisulfosäure. 4 kg der Säure werden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 kg Kupfersulfat in 50 l Wasser gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Das Natriumsalz der Stilben-di-o-sulfonsäure wird mit Phosphoroxychlorid zu einem dünnen Brei angerührt. Man gibt allmählich 4,2 kg Phosphorpentachlorid hinzu und erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das POCl_3 ab und trägt den Rückstand in 6 kg 25 proz. Ammoniak ein. Das o-Disulfamid scheidet sich beim Eindampfen ab. Man löst es in 22,4 kg 5 proz. Kalilauge in der Kälte, setzt 4,3 kg Kalipermanganat, gelöst in 70 kg Wasser hinzu, erwärmt, neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure, dampft es auf 5 l ein und fällt es mit konz. Salzsäure.

Erwärmt man 20 g benzaldehyd-o-sulfonsaures Natron mit 40 g Phosphorpentachlorid und 100 g Phosphoroxychlorid 1 Stunde auf 120° , destilliert das POCl_3 ab und gießt den Rückstand in Eiswasser,

so fällt das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CHCl} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{O}$ aus. Dieses wird aus Benzin um-

krystallisiert. Man erhitzt es mit der 10 fachen Menge 20 proz. Ammoniak mehrere Stunden auf $100\text{--}150^\circ$, säuert an und äthert das Saccharin aus. Der Reaktionsprozeß ist noch nicht aufgeklärt.

2. Handelsnamen¹⁾.

Die Bezeichnung „Saccharin“ ist der Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, als Wortmarke geschützt worden und darf ausschließlich von dieser Firma gebraucht werden. Die anderen Firmen, welche den Süßstoff erzeugten oder noch fabrizieren, mußten deshalb andere Namen für ihr Produkt wählen. Im Handelsverkehr und in der Literatur trifft man folgende Synonyma für Saccharin:

Antidiabetin, Agucarina, Benzoësauresulfimid, Crystallöse, Garantöse, Glucosimid, Glusidum (Britische Pharmakop.), Glykophenol, Glykosin, Glycosine, Krystallose²⁾ (v. Heyden, Radebeul b. Dresden), Saccharinol, Saccharinose (Fahlberg), Saccharol (v. Heyden), Saccharum artificiale (Chininfabrik Zimmer & Co., Frankfurt a. M.), Saxin (Borroughs, -Wellcome & Co., London), Steinkohlensucker, sucre de houille, Sucrin (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld), Süßstoff Monnet (Soc. chimique des usines du Rhône

¹⁾ Conf. W. Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 1906, S. 247.

²⁾ Krystallose ist das Natriumsalz des Saccharins.

anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon), Süßstoff Höchst (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.), Süßstoff Sandoz (Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co., Basel), Sulfinid absolut (v. Heyden), Sulfinid v. Heyden, Sykorin (Staßfurter chem. Fabr. vorm. Vorster u. Grüneberg), Sykose (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld), Toluolsüß, Zuckerin (v. Heyden), Sucramin¹⁾, Sucre de Lyon (Trust Chimique, soc. anon. Lyon), Sucolo (E. Osselin succ., Zürich).

3. Physikalisches Verhalten.

Saccharin krystallisiert aus Wasser²⁾ in rhombenförmigen Blättchen oder hexagonalen Täfelchen. Durch zwillingsförmige Verwachsung derselben entstehen bei langsamer Krystallisation aus verdünnten Lösungen spießartige Aggregationen, ähnlich denen des „Speerkieses“. Aus Eitelalkohol und konz. Essigsäure kommt der Süßstoff in kompakten dicken Prismen³⁾, aus Aceton⁴⁾ in farblosen, monoklinen, rhomboederartigen, holoedrischen bis 2 cm langen Krystallen heraus, welche einer sehr ausführlichen krystallographischen Untersuchung unterworfen worden sind⁵⁾. $1,3565:1:0,4298 \beta = 94^{\circ} 3'$. Es besteht Formanalogie zwischen Phthalimid und Saccharin, d. h. die Substitution von SO_2 durch CO hat keine merkliche Abänderung der krystallographischen Molekularanordnung zur Folge⁶⁾. Der Schmelzpunkt ist $228-229^{\circ}$ (korr.), $228,5^{\circ}$ (schwaches Sintern von 219° ab)⁶⁾, $223-224^{\circ}$ ⁶⁾, $224,5^{\circ}$ ⁷⁾, 220° ⁸⁾. Saccharin sublimiert im Vakuum ohne Zersetzung in dünnen, langgestreckten dreieitigen Tafeln. 1 g Material braucht bei ca. 180° und 1 mm B. 1 Stunde zur Sublimation und liefert 0,6 g Sublimat⁹⁾. In 1 l Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen sich 2,5 g, bei lauer Wärme 3 g Saccharin¹⁰⁾. In 1000 T. Alkohol lösen sich bei einer Grädigkeit von

10	20	30	40	50	60	70	80	90	100 % ¹⁰⁾
4	6	9	12	16	20	29	28	27	26 g
5,41	7,39	11,47	19,88	27,63	28,9	30,7	32,14	31,20	30,27 ¹¹⁾

Die Löslichkeit ist also in Alkohol bedeutender als in Wasser. Sie hat ihr Maximum in ca. 70—80 proz. Alkohol. 1 g Saccharin löst sich

¹⁾ Sucramin ist das Ammonsalz des Saccharins.

²⁾ Fahlberg, List & Co., Saccharin, 1903, S. 19; R. Hefelmann, P. C. H. 37, 279.

³⁾ W. J. Pope, Soc. 67, 985; Ztschr. f. Krystallog. 25, 567.

⁴⁾ F. M. Jaeger, Ztschr. f. Krystallog. 44, 61.

⁵⁾ H. Kreis, A. 288 388. Das Sintern haftete auch dem sublimierten Süßstoffe an.

⁶⁾ W. A. Noyes, Am. 8, 176; E. Crato, P. C. H. 35, 727.

⁷⁾ R. Hefelmann, P. C. H. 37, 279

⁸⁾ G. Parmeggiani Boll. Chim. Farm. 47, 37.

⁹⁾ R. Kempf, J. pr. N.F. 78, 254.

¹⁰⁾ C. Fahlberg, List & Co., Saccharin, 1903, S. 15.

¹¹⁾ C. Fahlberg und R. List, C. 1887, 996.

in 132 ccm Äther¹⁾, in 50 T. Amylacetat²⁾, in 20 T. Essigäther³⁾, in 1904 T. kaltem und 221 heißem Benzol, in 2222 kaltem und 60 T. heißem Xylol⁴⁾, Es wird ferner von Form-, Acet- und Benzaldehyd, von Toluol, Amylalkohol, Eisessig, leicht von Salpetersäure, weniger von Schwefelsäure, fast gar nicht von Salzsäure aufgenommen⁵⁾.

In wäßrigen Lösungen verschiedener Substanzen bleibt die Löslichkeit des Saccharins, unabhängig von deren Konzentration, konstant. So lösen sich in 1 l 10, 20 und 30 proz. Zuckerlösung 4,5 g Saccharin, in 10-, 20- und 30 proz. Stärkesyruplösung 5 g, in 10-, 20- und 30 proz. Glycerinlösung 5 g. Dagegen steigt die Löslichkeit des Saccharins in schwachen Säuren mit deren Konzentration. In 1 l 5-, 10- und 15 proz. Weinsäurelösung lösen sich 5,5 und 6 g Saccharin. Für Citronensäurelösung sind die entsprechenden Zahlen 5, 6,5 und 10 g, für Essigsäurelösung 5, 7 und 8 g⁶⁾. In 1 l Provençööl, Mohnöl, Lebertran, geschmolzener Butter oder Fett löst sich nur je 1 g Süßstoff⁷⁾.

Dieser zeigt in glänzender Weise die Erscheinung der Tribolumineszenz⁸⁾. Aus Aceton gewonnene Krystalle gaben beim Zerbrecen helle bläuliche Funken, die in beliebiger Richtung im Krystall verliefen. Unter 23 Krystallen versagte nur einer. Die Funken waren selbst im hellen Raume sichtbar, beim Zerbrecen, Zersprengen durch Hitze, auch unter Wasser und Aceton, beim Gegeneinanderreiben. Merkwürdig ist, daß durch Sublimation gereinigte Krystalle, die mit den auf anderem Wege erhaltenen chemisch und optisch identisch sind, niemals Funken geben. Die Acetonkrystalle verloren die Eignung zur Tribolumineszenz in wenigen Wochen fast völlig. Die Erscheinung tritt an der Luft viel stärker auf als in Aceton, etwas schwächer als in Wasser. Sie war am stärksten bei Krystallen, die an sehr kalten Stellen gewachsen sind. 10 Minuten langes Erhitzen auf 100° beseitigt die Fähigkeit, ohne die optische Beschaffenheit der Krystalle zu ändern.

Saccharin, das in Wasser eine starke Säure ist, zeigt auch in Pyridinlösung starke Leitfähigkeit (6,7)⁹⁾. Ein Gramm entwickelt eine Verbrennungswärme von 4753,1 Cal.⁷⁾.

Dem Saccharin fehlt im Gegensatz zum Zucker der „Körper“,

¹⁾ R. Hefelmann, P. C. H. **37**, 279. 1 g p-Sulfaminbenzoesäure löst sich noch nicht in 7800 cm Äther, 1 g Gemisch von 65 % Saccharin und 35 % p-Säure löst sich in 2900 cm Äther.

²⁾ G. Parmeggiani, Boll. Chim. Farm. **47**, 37.

³⁾ B. Jaffé und Darmstädter, Charlottenburg, D.R.P. 87 287, Kl. 12, 27. April 1895. 1 g p-Sulfaminbenzoesäure löst sich in 20 000 Teilen kaltem und 6896 heißem Benzol, in 6060 kaltem und 2198 heißem Xylol.

⁴⁾ Fahlberg, List & Co. Salbke-Westerhüsen, Saccharin, **1893**, 16.

⁵⁾ W. J. Pope, Soc. **67**, 985; Ztschr. f. Krystallogr. **25**, 567; P. N. van Eck, Pharmac. Weekblad, **48**, 581; M. Trautz, Ztschr. f. physikal. Chem. **53** 31, 56.

⁶⁾ A. Hantzsch und K. S. Caldwell, Ztschr. f. Physik. Chem. **61**, 232.

⁷⁾ H. Langbein, Ztschr. f. angew. Chemie. **1896**, 486. 1 g p-Sulfaminbenzoesäure entwickelt 4307,3 Cal.

d. h. in den in Betracht kommenden Konzentrationen ändert es die Viskosität der Flüssigkeit nicht in nennenswertem Grade.

4. Chemisches Verhalten.

a) Verhalten zu Basen.

Saccharin bildet mit Basen Salze¹⁾, Spaltungs-, Zersetzungs- und Kondensationsprodukte. Es ist eine starke Säure, welche auf Lackmus sauer reagiert, Kohlensäure, schwefelige Säure und in der Hitze auch Essigsäure aus den Salzen austreibt. Der saure Charakter wird natürlich durch die Nachbarschaft der negativen Komplexe CO und SO₂ bedingt. Die Salze entstehen durch Neutralisation des Süßstoffes mit Alkalien oder Alkalicarbonaten oder aus dem Natriumsalze durch doppelte Umsetzung. Ihre Formeln und ihr Geschmack sind bereits S. 708 ff. angegeben worden. Das mit 2 Mol H₂O krystallisierende Natriumsalz²⁾ bildet große rhombische Tafeln, äußerst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem. Sie verlieren ihr Krystallwasser langsam schon bei 80°, rasch bei 150°. Das Kaliumsalz³⁾ enthält 1 Mol Krystallwasser. Es bildet kurze, harte, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 120° wasserfrei werden und sich äußerst leicht in Wasser lösen. Ammonsalz⁴⁾ (Sucramin; Schmp. 220°, also gleich dem des freien Saccharins): farblose, glänzende Krystalle, löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in den übrigen organischen Solvenzien. Lithiumsalz: sehr zerbrechliche, kleine, weißliche Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. Baryumsalz⁵⁾: wird bei 125° wasserfrei, leicht löslich in Wasser. Strontiumsalz: mittels SrCO₃ gewonnen, weiße Krystalle, bei 35° am meisten in Wasser löslich, unlöslich in organischen Solvenzien außer in Methyl- und Äthylalkohol. Calciumsalz: weiße Krystalle, löslich in Wasser, sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol. Magnesiumsalz: feine zerbrechliche Nadeln, weiß, löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Kupfersalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, langgestreckte, smaragdgrüne Krystalle, fast unlöslich in kaltem, wenig in heißem Wasser und in Aceton. Kupferammonsalz: violettblaue Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in den übrigen organischen Solvenzien. Zinksalz: langgestreckte, prismatische, durchsichtige Krystalle, löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, unlöslich in den übrigen organischen Solvenzien. Quecksilbersalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, weiße perlmutterglänzende Blättchen, sehr zerbrechlich, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser löslich. Cadmium-

¹⁾ H. Défournel, Bl. [3] 25, 323ff.

²⁾ C. Fahlberg und R. List, Bd. 20, 1597.

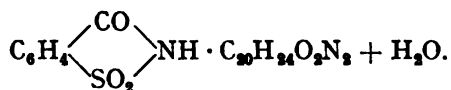
³⁾ I. Remsen und A. G. Palmer, Am. 8, 224.

⁴⁾ H. Défournel, Bl. [3] 25, 323; F. Ehrlich, Ch. Z. 1901, Rep. 240, Die deutsche Zuckerindustrie 60r, 1337. Der Schmp. ist nach Défournel 150° (J. Bellier, Ann. de Chim. anal. appl., VI, 7—8), nach Ehrlich 220°. Wahrscheinlich ist er von der Art des Erhitzens abhängig.

⁵⁾ I. Remsen und A. G. Palmer, Am. 8, 225; W. A. Noyes, Am. 8, 180.

salz: durch doppelte Umsetzung erhalten, kleine weiße Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, wenig in Äther, nicht in Chloroform und Aceton. Bleisalz: mit Bleicarbonat erhalten, weiße Prismen, wenig löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien. Mangansalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, weiße, rotstichige Prismen, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, nicht in den übrigen organischen Solvenzien. Kobaltsalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, rotviolette Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heißem, löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Eisensalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, kleine gelbe Krystalle oder Lamellen, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, nicht in organischen Solventien, wird bei 100° unter Braunfärbung wasserfrei. Nickelsalz: durch doppelte Umsetzung erhalten, kleine grüne Krystalle, weniger löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, unlöslich in den übrigen Solvenzien des Saccharins. Nickelammonsalz: man löst das Nickelsalz in heißem Ammoniak und läßt die Lösung freiwillig verdunsten. Himmelblaue Krystalle, löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther, Chloroform, Aceton. Silbersalz¹⁾: lange, weiße, glänzende Nadeln, durch doppelte Umsetzung erhalten, schwer löslich in Wasser.

Saccharin gibt mit Brucin und Chinin Niederschläge, mit Strychnin, Morphin und Cocain nicht (Unterscheidung dieser Basen²⁾). Das basische Chininsalz³⁾ ist besonders genau untersucht worden. Man stellt es entweder nach dem S. 709 beschriebenen Verfahren dar, oder man löst Natriumsaccharinat in lauwarmem 60 proz. Alkohol, mischt mit einer lauwarmen Lösung von basischem Chininsulfat (1 Mol) in 95 proz. Alkohol, dampft das Filtrat im Wasserbade ein und krystallisiert den bei 100° getrockneten Rückstand aus Methylalkohol um. Die Substanz hat die Formel



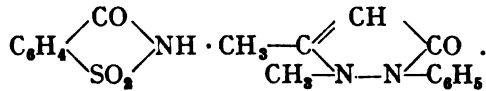
Sie bildet Nadeln (aus Wasser) oder rhombische Krystalle (aus Äther) vom Schmp. 194/195°, löst sich in 120 T. Alkohol, in 500 T. kaltem und 130 T. kochendem Wasser und in 1000 T. Äther. Sie schmeckt erst süß, dann bitter. Auch das Antipyrinsalz⁴⁾ des Süßstoffes ist für therapeutische Zwecke hergestellt worden:

¹⁾ I. Remsen und A. G. Palmer, *Am. S.* 225. W. A. Noyes, *Am. S.* 183.

²⁾ G. Parmeggiani, *Boll. Chim. Farm.* 47, 37.

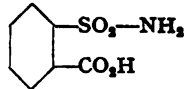
³⁾ C. Fahlberg, New York, und die Erben A. Lists, Leipzig, D.R.P. 35933. *Kl. 12*, 9. Dezember 1885; H. Défournel, *Bl. [3]* 25; 606; G. Parmeggiani, *Boll. Chim. Farm.* 47, 38.

⁴⁾ Auguste Lumière und Louis Lumière, Lyon-Monplaisir, D.R.P. 131 741, *Kl. 12 p.* 22. Dezember 1899.



Man löst molekulare Mengen der Bestandteile in einer möglichst kleinen Wassermenge. Aus der Mischung kommt das Salz in nicht gut ausgebildeten Krystallen in fast quantitativer Ausbeute heraus. Schmp. 145—150°. 100 T. Wasser lösen bei 18° 0,56 T. Salz, bei 37° 0,74 und bei 100° 25 T. Das Salz ist bei gleicher Gewichtsmenge weniger giftig als Antipyrin, aber ebenso wirksam. Die Wirkung ist andauernder und konstanter. Das Präparat verzögert nicht die Verdauungsvorgänge, hindert nicht die diastatischen Vergärungserscheinungen und veranlaßt niemals Erbrechen wie Antipyrin.

Bei energischer Einwirkung von Alkalien auf Saccharin wird der Ring aufgespalten, und es entsteht o-Sulfaminbenzoësäure¹⁾



Diese Säure entsteht deshalb auch, wenn man o-Toluolsulfonamid in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oder rotem Blutlaugensalz oxydiert²⁾. Man erwärmt 20 g Saccharin mit einer Lösung von 15 g Natriumhydrat und 500 g Wasser auf dem Wasserbade, bis der süße Geschmack geschwunden ist. Man fällt die Verbindung mit Salzsäure aus. Sie bildet große Rhomben (aus Alkohol) oder durchsichtige Prismen, wasserfreie Platten oder Nadeln mit 1½ Mol H₂O. Eventuell ist eine Reinigung über das Baryumsalz nötig. Die Substanz schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 153—155° (152°), bei schnellem bei 165—167° (159°), erstarrt wieder und schmilzt dann bei 210°, indem sie in Saccharin rückverwandelt wurde. Dieser Übergang findet schon bei zweistündigem Erhitzen auf 114—116° statt. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sie schmeckt nicht süß und bildet ein gut krystallisiertes Magnesium- und Baryumsalz. Ersteres enthält 6½ Mol, letzteres 9, 7 oder 2 Mol Krystallwasser. Das Baryumsalz gibt beim Erhitzen auf 130° Saccharinbaryum. Mit Ammonrhodanat entsteht aus der Säure in der Hitze o-carbaminbenzolsulfonsaures Ammon³⁾.

Kocht man Saccharin mit Natronlauge oder Barytwasser⁴⁾, so spaltet sich die als Zwischenprodukt auftretende o-Sulfaminbenzoësäure in Ammoniak und o-Sulfobenzoësäure, die nach dem Ansäuern leicht isoliert werden kann, aber besser durch Einwirkung von Säuren auf Saccharin gewonnen wird.

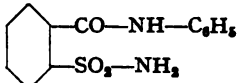
¹⁾ F. D. Wilson, Am. **30**, 353; W. A. Noyes, Am. **8**, 176; H. Bradshaw, Am. **35**, 335.

²⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **21**, 243; W. A. Noyes, l. c.

³⁾ H. Bradshaw, Am. **35**, 338.

⁴⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **21**, 245; R. N. Brackett u. C. W. Hayes, Am. **9**, 405.

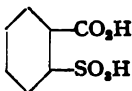
Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht Saccharin vollständig in Salicylsäure über¹⁾.

Beim Erhitzen von Saccharin mit Anilin²⁾ entsteht o-Sulfaminbenzoësäureanilid , das beim Ansäuern ausfällt.

Kleine Nadeln vom Schmp. 189° aus heißem Wasser, in dem sie schwer löslich sind. Das entsprechende o-Toluid³⁾ bildet Gruppen radial gestellter weißer Nadeln, das p-Toluid³⁾ kurze weiße Nadeln, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Beim Verschmelzen molekularer Mengen Saccharin und 1,8-Naphthylendiamin entsteht ein nicht näher beschriebenes Produkt⁴⁾, das sich bei 270° zersetzt und sich in Alkalien mit grüner, in Schwefelsäure mit brauner Farbe löst.

b) Verhalten zu Säuren.

Erhitzt man Saccharin mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150°, so geht es völlig in o-Sulfobenzoësäure  über⁵⁾. Beim

Eindampfen der Lösung hinterbleibt das saure Ammonsalz der Säure, kein Salmiak. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Darstellung, wenn man den Süßstoff mehrmals mit verdünnter Salzsäure abdampft oder kocht. Man erhält z. B. 50 g Saccharin mit 150 ccm konz. Salzsäure und 500 g Wasser 3—4 Stunden lang im Sieden. Zweifellos ist schon eine wesentlich kürzere Zeit zur Zersetzung genügend. Man dampft zur Trockne, kocht das Ammonsalz mit Barytwasser bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks und fällt das Baryum genau mit Schwefelsäure⁶⁾. Durch Konzentrieren des Filtrats gewinnt man die mit 3 Mol Wasser krystallisierende o-Sulfobenzoësäure in großen trimetrischen Krystallen, welche bei 69° (70°) schmelzen. Der Schmp. der wasserfreien Substanz ist 141° (134°)⁷⁾. Zur Isolierung kann man auch das Silbersalz benutzen, das man mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Eitelalkohol, nicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther⁸⁾. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert o-Sulfobenzoësäure glatt Salicylsäure. Eine große Anzahl Salze mit anorganischen und organischen

¹⁾ C. Fahlberg und I. Remsen, B. 12, 470; Am. 1, 431.

²⁾ I. Remsen und A. R. L. Dohme, Am. 11, 346.

³⁾ I. Remsen und A. R. L. Dohme, Am. 11, 347.

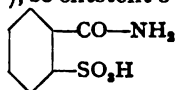
⁴⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Eberfeld, D.R.P. 202 354, Kl. 12 p. 29. Dezember 1906.

⁵⁾ I. Remsen und C. Fahlberg, Am. 1, 436.

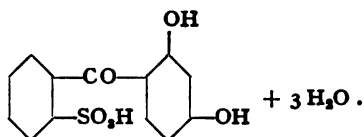
⁶⁾ R. N. Brackett und C. W. Hayes, Am. 9, 405; I. Remsen und C. Fahlberg, Am. 1, 426; C. Fahlberg und R. Barge, Bd. 22, 755; I. Remsen und W. M. Burton, Am. 11, 404; C. Krannich, B. 33, 3485; I. Remsen und A. G. Palmer, Am. 8, 224.

⁷⁾ H. J. Taverne, R. 25, 50.

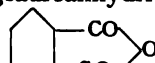
Salze mit Rhodanammon (3 Tage bei 180—200°), so entsteht o-Carbamin

benzolsulfonsäure (Benzamid-o-sulfonsäure)²⁾ , welche in

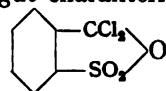
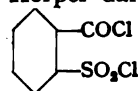
derben, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Prismen krystallisiert und beim Erhitzen nicht in Saccharin übergeht. Der Schmp. der entwässerten Säure liegt bei 219—220° (158—186°). Erhitzt man einen Teil saures o-sulfobenzoësaures Ammon mit 1,2 T. Resorcin 7 Stunden auf 175—185°, so enthält man das Ammonsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure



Bei der Kondensation mit mehr Resorcin oder beim Erhitzen der genannten Säure entsteht das dem Fluorescein sehr ähnliche Sulfonfluorescein³⁾. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid verwandeln die

o-Sulfobenzoësäure in ihr Anhydrid⁴⁾  (Schmp. 129,5°,

monokline Tafeln aus Benzol; bildet mit Phenolen bei 130—138° Farbstoffe, die den Phthaleinen analog gebaut sind). Zu wichtigen Resultaten führte die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Sulfobenzoësäure oder ihr Anhydrid⁶⁾. Das hierbei entstehende o-Sulfobenzoësäurechlorid bildet in rohem Zustande ein schweres gelbes Öl ($d_{15} = 1,537$), welches ein Gemisch zweier gut charakterisierter Körper darstellt, die

beide im Sinne der Formeln  und  tautomer

reagieren. Der eine Körper ist stabil, reaktionsträge und schmilzt bei 79°, der andere labil, sehr reaktionsfähig und schmilzt bei 40°. Keiner kann direkt in den andern übergeführt werden. Das Rohprodukt enthält ca. 30—40 % der stabilen und 60—70 % der labilen Substanz.

¹⁾ I. Remsen und A. R. L. Dohme, Am. 11, 335; I. Remsen und C. E. Coates, Am. 17, 311.

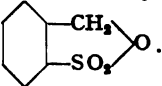
²⁾ F. D. Wilson Am. 30, 364; C. Fahlberg und R. Barge, Bd. 22, 758; conf. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 84 666, Kl. 12, 19. Dezember 1894; H. Bradshaw, Am. 35, 338; J. A. Jesurun, B. 26, 2289.

³⁾ I. Remsen und C. W. Hayes, Am. 9, 372; C. Fahlberg und R. Barge, Bd. 22, 761, 765; I. Remsen und A. F. Linn, Am. 11, 76; I. Remsen, B. 22, 1185.

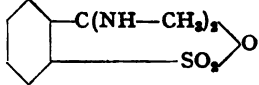
⁴⁾ C. Fahlberg und R. Barge, Bd. 22, 755 L; C. Krannich, B. 33, 3485; M. D. Sohon, Am. 20, 257.

⁵⁾ R. List und M. Stein B. 31, 1648; I. Remsen, Am. 30, 247; B. 26, 2634; I. Remsen und A. P. Saunders, Am. 17, 347; I. Remsen und A. R. L. Dohme, Am. 11, 332; I. Remsen, Am. 18, 791—828; ders. und C. E. Coates jr., Am. 17, 311; P. Fritsch, B. 29, 2299; Ph. H. Cobb, Am. 35, 486.

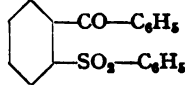
Das stabile Chlorid erhält man leicht, wenn man die ätherische Lösung des Rohchlorids mit kleinen Mengen Ammoniak schüttelt, bis dessen Geruch nicht mehr in wenigen Minuten schwindet. Hierbei geht das Tautomere in Wasser in Lösung. Das stabile Präparat bildet Nadeln oder größere monokline Krystalle aus Petroläther, die sehr leicht in Äther und Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen zerfällt es in SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid, mit Ammoniak liefert es langsam, aber ausschließlich Saccharin, mit Methylamin N-Methylsaccharin, bei der

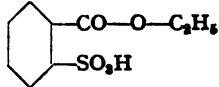
Reduktion Tolylsulton . Das labile Chlorid wird durch

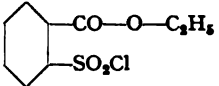
Destillation des Rohchlorids bei 20—30 mm Druck rein erhalten. Es bildet tafelfartige rhombische Krystalle aus Äther oder Petroläther, die sehr leicht von Äther und Chloroform aufgenommen werden. An der Luft zersetzt es sich zu o-Sulfobenzoësäure und Salzsäure, bei der Destillation zu SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid, mit Ammoniak zu o-cyanbenzolsulfonsaurem Ammon neben geringen Mengen Saccharin (Höchstmenge 20 % des Chlorids), mit Methylamin zu o-Sulfobenzoë-

säuredimethylamid . Bei der Reduktion liefert es Thiosalicylsäure.

Die Chloride bilden Mischkrystalle vom Schmelzpunkt 21° ($21,5$ bis $22,5^\circ$). Sie kondensieren sich mit Benzol (und Aluminiumchlorid)

zu o-Benzoyldiphenylsulfon  (Schmp. 186°), geben mit

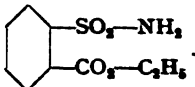
Alkohol Sulfobenzoësäureäthylester  und dessen

Chlorid , mit Anilin s- und a-Sulfobenzoësäure-

dianilid  bzw.  und

N-Phenylsaccharin, und reagieren auch mit Phenolen, mit magnesiumorganischen Verbindungen usw.

Nach J. Schreiber und M. Knothe¹⁾ ist das niedrigschmelzende Chlorid die symmetrische, das hochschmelzende die unsymmetrische Form.

Läßt man Salzsäuregas in eitelalkoholischer Lösung auf Saccharin einwirken, so entsteht o-Sulfaminbenzoësäureäthylester²⁾ 

¹⁾ B. **45**, 2252.

²⁾ C. Fahlberg und R. List, B. **20**, 1601.

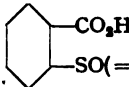
Er krystallisiert bei langsamem Verdunsten in weißen Nadeln vom Schmp. 83° aus, ist in Wasser, leicht löslich in heißem, in Alkohol und erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Süßstoff.

e) Verhalten zu Salzen.

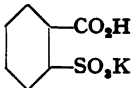
Saccharin macht, wie schon gesagt, seine Salze frei. Mit Mercuriacetat¹⁾ gibt es einen Niederschlag, der in Alkali löslich ist, durch Kohlensäure wieder ausgeschieden, ob das Hg an den Stickstoff oder an die Sauerstoffatome gebunden ist. Doch ist das erstere wahrscheinlich, weil die Gruppe CO—NH meist Stickstoffquecksilberverbindungen bildet, denen das Hg nicht durch Alkali oder Jodkalium, sondern durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann.

d) Verhalten zu Halogenen.


Bei längerer Einwirkung von naszierendem Phosphorchlorid entsteht anscheinend o-Chlorbenzoësäure, bei

Bindung . In eine Lösung

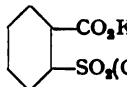
in 400 ccm Salzsäure (1 T. Säure und 2 T. Wasser) werden kleine Mengen Kaliumchlorat unter zeitweiliger Erhitzung ca. 1 Stunde, um allen Süßstoff in ein Kaliumsalz zu überführen, bildet farblose, durchscheinende Kristalle vom Schmp. $285-286^{\circ}$, löslich in Wasser, in organischen Solvenzien. Es liefert mit Kali

Kali 

Leitet man Chlor in eine 5—6 proz. Lösung von Saccharinnatrium unter guter Kühlung ein, so

entsteht o-chlorsulfobenzoesäure-N-chlorsulfinid²⁾ (N-Chlorsaccharin) 

Es krystallisiert in farblosen sechsseitigen Prismen, in Chloroform, schmilzt bei 152° , zersetzt sich beim Erhitzen nicht süß. In Alkalien, z. B. in einer 10 proz. Lösung (2 Mol) löst es sich unter Bildung des sauren

o-sulfobenzoësäure  (?).

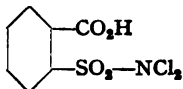
Die freie Säure bildet farblose Rhomboeder, die unter Zersetzung und Explosion

¹⁾ S. J. M. Auld, Proc. Chem. Soc. **23**, 151

²⁾ P. Bertolo, G. **41**, I, 698.

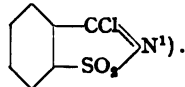
³⁾ Fr. D. Chattaway, Proc. Chem. Soc. **21**,

sind wenig löslich in siedendem Chloroform. Sättigt man ihre alkalische Lösung mit Chlor und säuert an, so fällt Dichloramino-

o-sulfobenzoësäure  aus. Sie kristallisiert in schwach

grünlich-gelben vierseitigen Platten aus Chloroform. Sie schmelzen unter Explosion bei 146—148° (Erweichen bei 142°) und sind wenig löslich in siedendem Chloroform und in Wasser. Sie röten Lackmus.

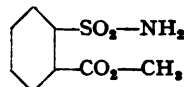
Leitet man Chlor in eine wäßrige Lösung von Saccharin, so entsteht

ψ-Saccharinchlorid .

e) Verhalten zu Phosphorpentachlorid.

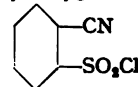
Erhitzt man Phosphorpentachlorid mit Saccharin auf 230°, so wird das Molekül zerschmettert. Das wichtigste Reaktionsprodukt ist o-Chlorbenzonitril (Schmpt. 43°)²⁾.

Erwärmt man gleiche Mengen Saccharin und Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf 75° und tropft zu dem Reaktionsprodukt unter starker Kühlung Methylalkohol, solange noch Salzsäure entweicht, so kristallisiert

o-Sulfaminbenzoësäuremethylester  (Schmpt. 125

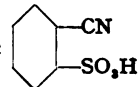
bis 126°)³⁾ aus. Bei Anwendung von Äthylalkohol entsteht der Äthylester vom Schmpt. 84°.

Erwärmt man den Süßstoff mit der doppelt-molekularen Menge Phosphorpentachlorid unter Druck auf 70—75°, so hat sich im wesent-

lichen nur o-Cyanbenzolsulfochlorid⁴⁾  gebildet, das mit

Eiswasser abgeschieden wird. Als Zwischenprodukt dürfte 

anzunehmen sein. Krystalle aus Benzol, Schmpt. 169/170°. Die Substanz ist äußerst reaktionsfähig. Mit Wasser gekocht gibt sie o-Cyan-

benzolsulfonsäure , mit wenig Wasser unter Druck auf

95—100° erhitzt, o-Benzamid-sulfonsäure , mit Wasser

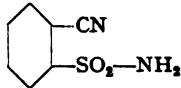
bei 180° o-sulfobenzoësäures Ammon, mit Alkohol o-Benzamid-sulfon-

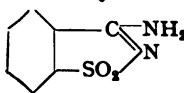
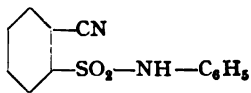
¹⁾ C. Maselli, G. **30**, II, 534.

²⁾ J. A. Jesurun, B. **28**, 2297

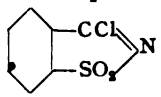
³⁾ Ders., B. **28**, 2286; I. Remsen und A. R. L. Dohme Am. **11**, 344.

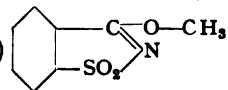
⁴⁾ J. A. Jesurun, B. **28**, 2288.

säure neben Chloräthyl- und Äthyl-, mit Ammoniak o-Cyanbenzolsulfonamid  (Schmpt. über 260°) und Pseudosaccharinamid

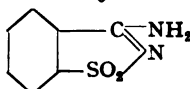
, mit Anilin o-Cyanbenzolsulfonanilid  (Schmpt. 150—152°).

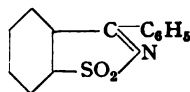
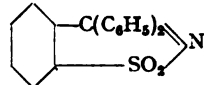
Erhitzt man schließlich Saccharin mit (2 Mol) Pentachlorid zwei Stunden im offenen Gefäß auf 180°, gießt auf Eis und krystallisiert den erstarrten Körper aus Benzol um, so ist man zum Pseudosaccharinchlorid

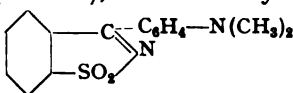
 gelangt¹⁾. Dieses krystallisiert in kleinen Nadeln aus Benzol vom Schmpt. 149°. Es gibt mit Wasser sofort Salzsäure und Saccharin, mit Methyl- und Äthylalkohol Pseudosaccharinmethyl-

und -äthyläther Schmpt. 182/183° bzw. 217/218°) 

bzw. , mit Ammoncarbonat Pseudosaccharinamid

 (bei 300° ungeschmolzen), mit Anilin Pseudosaccharin-anilid, mit Benzol (und Aluminiumchlorid) Phenylbenzalsultim

 (Schmpt. 164°) und Diphenylbenzylsultim 

(Schmpt. 210°), mit Dimethylanilin p-Dimethylamino-phenylbenzalsultim 

f) Verhalten zu Reduktions- und Oxydationsmitteln.

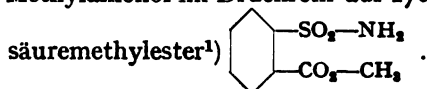
Saccharin wird von naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung nicht angegriffen²⁾, desgleichen nicht von Wasserstoffsperoxyd und Kalipermanganat. Beim Verschmelzen mit Soda und Salpeter wird die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten²⁾.

¹⁾ J. A. Jesurun, B. 26, 2294; P. Fritsch, B. 20, 2295.

²⁾ G. Parmeggiani, Boll. Chem. Farm. 47, 37.

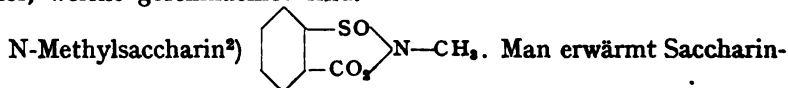
g) Verhalten zu Alkoholen.

Erhitzt man Saccharin mehrere Stunden mit der 5 fachen Menge Methylalkohol im Druckrohr auf 170°, so erhält man o-Sulfaminbenzoë-

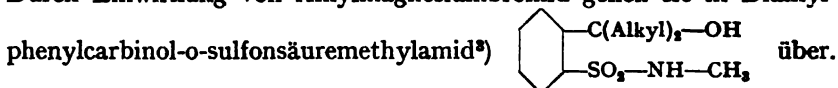


h) Verhalten zu Alkylhaloiden.

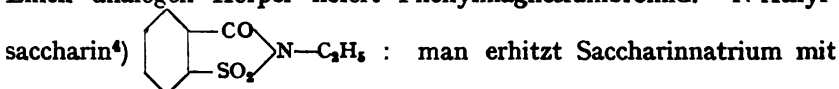
Wenn man ein trockenes Alkalisalz des Saccharins oder das Silber-salz mit Alkylhaloiden erhitzt, so erhält man N-Alkylderivate des Süßstoffes, welche geschmacklos sind.



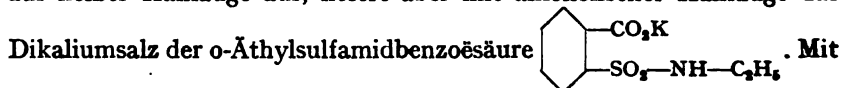
kalium oder -silber mit überschüssigem Jodmethyl 6 Stunden auf ca. 100°. Lange flache Nadeln aus Wasser, Schmp. 131/132°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Eitelalkohol und Eiteläther. Durch Einwirkung von Alkylmagnesiumbromid gehen sie in Dialkyl-



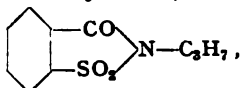
Einen analogen Körper liefert Phenylmagnesiumbromid. N-Äthyl-



Jodäthyl einige Stunden im Druckrohr auf 230°. Ausbeute fast quantitativ. Lange Nadeln aus Wasser, in denen sich 0,7 % bei 100° lösen, Schmp. 96/97° (93/94°), sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Verbindung wird von konz. Salzsäure (bei 150°) zu o-Sulfobenzoësäure und Äthylamin-chlorhydrat aufgespalten, krystallisiert unverändert aus heißer Kalilauge aus, liefert aber mit alkoholischer Kalilauge das



Alkyl(Phenyl)magnesiumbromid gibt Äthylsaccharin Dialkyl(phenyl)-phenylcarbinol-o-sulfonsäureäthylamid⁵⁾. N-Propylsaccharin⁶⁾, wird



¹⁾ S Hoogewerff und W. A. van Dorp, R. 18, 365.

²⁾ I. Remsen und A. G. Palmer, Am. 8, 224; R. N. Bracket, Am. 9, 406.

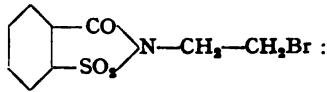
³⁾ Fr. Sachs, F. von Wolff und A. Ludwig, B. 37, 3264; vgl. Ph. H. Cobb und G. P. Fuller, Am. 45, 605.

⁴⁾ C. Fahlberg und R. List, B. 20, 1598; R. N. Bracket, Am. 9, 407.

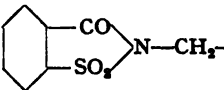
⁵⁾ Fr. Sachs und A. Ludwig, B. 37, 389; dieselben und F. von Wolff, B. 37, 3255.

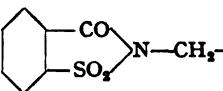
⁶⁾ R. N. Bracket, Am. 9, 407.

aus dem Silbersalz erhalten. Schmp. 60—70°. N-Bromäthylsaccharin¹⁾

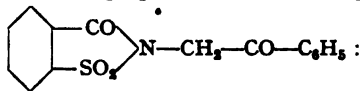


man erhitzt Saccharinnatrium mehrere Stunden mit Äthylenbromid und etwas Alkohol auf 170° oder 40—50 Stunden am Rückflußkühler. Weiße Nadeln, Schmp. 96°, ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Verbindung gibt mit Natronlauge N-Oxyäthylsaccharin²⁾ (Schmp. 183°), mit alkoholischer Kaliumsulfidlösung N-Mercapto-

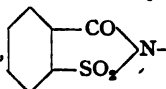
äthylsaccharin  (Nadeln, Schmp. 170°).

N-Acetylsaccharin³⁾ : 20 g Saccharin-

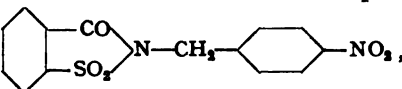
natrium werden mit etwas mehr als 1 Mol-Gew. Chloraceton 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 143°, nicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und den üblichen organischen Solventien. Wird durch Natronlauge in Acetonalkohol und o-Sulfonbenzoesäure aufgespalten. N-Phenacylsaccharin⁴⁾,

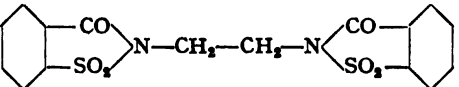


man erhitzt mol. Mengen Saccharinnatrium und Bromacetophenon 2 Stunden auf 150°. Weiße Krystalle aus Eisessig. Schmp. 194,5°.

N-Benzylsaccharin⁵⁾, : man kocht Saccharin-

natrium 20 Stunden mit überschüssigem Benzylchlorid. Durchsichtige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 118°. N-p-Nitrobenzylsaccharin⁶⁾

, Schmp. 175,5—176°. N-Äthylen-

disaccharin⁷⁾, : man kocht

Äthylenbromid mit Saccharinnatrium und etwas Alkohol. Krystalle aus Eisessig. Schmp. 245—346°, sehr wenig löslich in Alkohol und

¹⁾ H. Eckenroth und K. Klein, B. 29, 1051; C. 1897, I, 236.

²⁾ H. Eckenroth und G. Koerppen, B. 30, 1266.

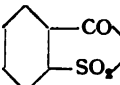
³⁾ H. Eckenroth und K. Klein B. 29, 330.

⁴⁾ Dieselben B. 29, 331.

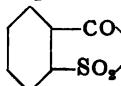
⁵⁾ H. Eckenroth und G. Koerppen, B. 29, 1048.

⁶⁾ Dieselben, B. 29, 1049.

⁷⁾ Dieselben, B. 30, 1265.

Benzol. N-Phenoxäthylsaccharin¹⁾,  N-CH₂-CH₂-O-C₆H₅ :

aus Saccharinnatrium und β-Bromäthylphenyläther (ca. 3 Stunden 250°).
Würfel aus Alkohol vom Schmp. 181—182°. Saccharin-N-essigsäure-

methyl- und -äthylester²⁾,  N-CH₂-CO₂-CH₃ (bezw. C₂H₅) :

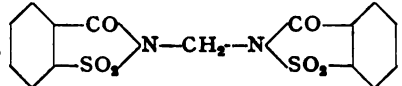
aus Saccharinnatrium und Chloressigsäuremethyl- bzw. -äthylester. Kry-
stalle vom Schmp. 118° bzw. 104°, unlöslich in Wasser, sonst
leicht löslich.

i) Verhalten zu Aldehyden.

Nur die Einwirkung von Formaldehyd auf Saccharin ist untersucht
worden. Sie liefert die zu erwartenden Produkte. N-Oxymethylsaccharin³⁾

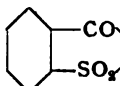
 N-CH₂-OH. Man erwärmt 5 g Süßstoff mit 50 ccm einer

10 proz. wässrigen Formaldehydlösung. Prismatische Krystalle vom
Schmp. 225° (Zers.), unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und
Benzol, löslich in warmem Alkohol und Toluol. Reduziert am-
moniakalische Silberlösung nur bei Gegenwart von Alkali. N-Methylen-

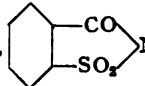
bisaccharin⁴⁾,  : Saccharin wird mit

Formaldehydlösung und 70 proz. Schwefelsäure auf 40° erwärmt.
Tafeln. Schmp. 290°.

k) Verhalten zu Säurechloriden.

N-Acetylsaccharin⁵⁾,  N-CO-CH₃ : aus Saccharin-

natrium und Essigsäureanhydrid. Weiße Blättchen, Schmp. 193°,
ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Substanz
zerfällt mit Säuren und Alkalien in Essigsäure und Saccharin. N-Benzoyl-

saccharin⁶⁾,  N-CO-C₆H₅ : man erhitzt molekulare Mengen

Saccharinnatrium und Benzoylchlorid 2 Stunden auf 225°. Nadeln
aus Alkohol, Schmp. 165°, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, nicht in

¹⁾ Dieselben, B. 30, 1268.

²⁾ Dieselben, B. 30, 1267.

³⁾ C. Maselli, G. 30, II, 34.

⁴⁾ H. Eckenroth und G. Koerppen, B. 30, 1267.

⁵⁾ Dieselben, B. 29, 1050.

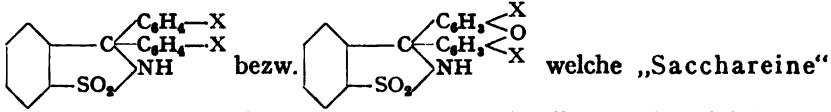
⁶⁾ Dieselben, B. 30, 1267.

Wasser, Äther und Benzol. N-Pikrylsaccharin¹⁾, 

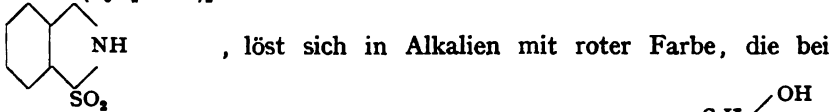
man erhitzt Saccharinnatrium mit Pikrylchlorid auf 220°. Gelbe Würfel aus Eisessig. Schmp. 262°, unlöslich in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol.

1) Verhalten zu Phenolen.

Saccharin kondensiert sich mit Phenolen, wie Phenol, Resorcin und Dialkyl-m-aminophenolen zu Körpern der allgemeinen Formel

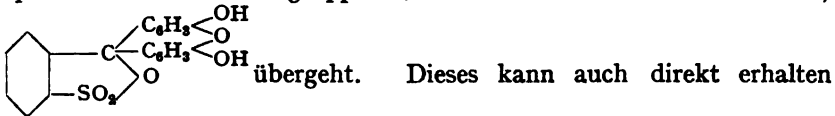


genannt worden sind. Ersetzt man in ihnen die NH-Gruppe durch Sauerstoff, so erhält man „Sulfureine“²⁾, das sind die den Phthaleinen völlig entsprechenden Analoga. Phenolsaccharin, $C(C_6H_4-OH)_2$,



Säurezusatz schwindet. Resorcinsaccharein, 

man erhitzt 18 g Saccharin mit 22 g Resorcin und 2,2 g Aluminiumchlorid 7 Stunden auf 200—220°, pulvert die erkaltete Schmelze, zieht sie mit Sodalösung aus und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Eine eventuell nötige Reinigung des Farbstoffes gelingt mittels der bei 286° schmelzenden Acetylverbindung. Das Resorcinsaccharein krystallisiert aus Alkohol. Es schmilzt bei 265—267°, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es färbt Wolle, Baumwolle und Seide rein gelb. Die Brom- und Jodderivate sind viel bläulichgelber. Das Bromid löst sich mit roter, das Jodid mit violetter Farbe in Alkalien. Eine ähnliche Vertiefung der Farbnuance beobachtet man bekanntlich bei den Halogenverbindungen des Fluoresceins. Das Resorcinsaccharein spaltet leicht seine Imidgruppe ab, indem es in das Resorcinsulfurein³⁾



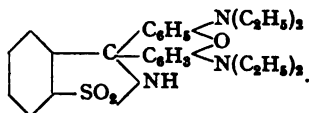
¹⁾ Dieselben, B. 30, 1269.

²⁾ Soc. chim. des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. D.R.P. 100 779, Kl. 22, 15, Oktober 1896; E.P. 21 197, 21 196, 24. September 1896; F.P. 267 442, 31. März 1897; P. Monnet und J. Koetschet, Bl. [3] 17, 690, 1030; conf. I. Remsen und C.W. Hayes, Am. 9, 372; C. Fahlberg und R. Barge, B. 22, 761.

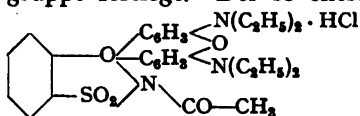
³⁾ P. Sisley, Bl. [3] 17, 821; C. Fahlberg und R. Barge, B. 22, 765; conf. I. Remsen und A. F. Linn, Am. 11, 73; C. C. Blackshear, Am. 14, 455.

werden. Man erhitzt 22 g Resorcin mit 18 g Saccharin und 60 g konz. Schwefelsäure auf 150—180°, fällt den Farbstoff mit Wasser aus und krystallisiert ihn aus Alkohol oder Eisessig um. Gelbbraune Krystalle, die über 300° schmelzen und sich wenig in Wasser mit grüner Fluoreszenz, leicht in Alkohol und Eisessig, nicht in Äther und Chloroform lösen. Resorcinsulfurein entsteht auch aus Resorcin mit o-Sulfobenzoësäure. Das Tetrabromid, dem Eosin analog gebaut, bildet rote Krystalle, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Alkalien mit gelber Fluoreszenz. Es färbt Seide wie Eosin. Die Färbung ist sehr wenig gegen Licht beständig, besser gegen Alkali.

Erhitzt man 100 g Diäthyl-m-aminophenol und 200 g Saccharin 36 Stunden auf 200°, so erhält man das Saccharein



Die Schmelze wird mit Soda ausgezogen, um unverändertes Saccharin in Lösung zu bringen. Der Farbstoff wird in das Chlorhydrat übergeführt. Er ist dem entsprechenden Rhodamin sehr ähnlich, ist aber zum Unterschiede von diesem gegen Alkalien unbeständig. Dieser Übelstand wird beseitigt, wenn man die NH-Gruppe durch O ersetzt, also den Farbstoff in das „Sulfurein“ überführt, das dem Rhodamin noch mehr gleicht, oder indem man die NH-Gruppe durch eine Acetylgruppe festlegt. Der so entstandene Farbstoff¹⁾ hat also die Formel



. Er wird in den Handel gebracht. Man

erhitzt 5 T. Tetraäthyl-diaminophenosaccharein mit 20 T. Essigsäureanhydrid 2 Stunden zum Sieden. Der Schmp. der neuen Base ist 232°.

Mit Dimethyl-m-aminophenol und Monoäthyl(phenyl)m-aminophenol erhält man ähnliche Sacchareine. Die Sulfureine sind identisch mit Farbstoffen, welche T. Sandmeyer aus o-Sulfobenzaldehyd und Dialkyl-m-aminophenolen synthetisiert hat.

5. Physiologisches Verhalten.

Saccharin hat die Aufmerksamkeit der Physiologen in hohem Grade in Anspruch genommen. Sein Verhalten den pflanzlichen und tierischen Organismen gegenüber wurde auf das sorgfältigste untersucht. Naturgemäß fallen die meisten Untersuchungen in die Zeit, in der es zuerst in den Handel gebracht wurde. Sie sind deshalb häufig nicht mit dem reinen Süßstoff, sondern mit dem p-sulfaminbenzoë-säurehaltigen Präparat angestellt worden, so daß viele Zahlenangaben

¹⁾ P. Monnet und J. Koetschet, Bl. [3] 17, 690; Soc. chim. des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, D.R.P. 100 780, Kl. 22, 5. Juni 1897.

nicht mehr zutreffen. Das Urteil über die Wirkungsweise des Körpers ist aber durch diesen Übelstand nicht geändert.

Saccharin ist seiner chemischen Natur nach eine Säure. Es wirkt deshalb antiseptisch und antifermentativ¹⁾. Die antiseptische Kraft ist etwa fünfmal geringer als die der Salicylsäure²⁾. Es verhindert und verlangsamt Fäulnis- und Gärungsprozesse. Diese Eigenschaft fehlt natürlich dem Saccharinnatrium, weil sie auf der Anwesenheit der Imidgruppe beruht. Fleischlösungen sowie Stärke- und Rohrzuckerlösungen, welche mit Nährsalzen versetzt waren, zeigen bei Anwesenheit von etwas Saccharin erst nach 3—5 Tagen die Zersetzungserscheinungen, die ohne jenen Zusatz schon nach 12—24 Stunden auftreten. Heuinfus, mit einer 3 proz. Saccharinlösung hergestellt, bleibt monatelang unverändert. Die Triebkraft der Hefe wird durch Saccharin (5 % der angewandten Hefemenge) erheblich herabgesetzt, durch ganz minimale Mengen dagegen — wie durch andere Säuren auch — gesteigert. Die Gärung, Kahmbildung und Essigbildung des Weines wird durch Saccharin völlig unterdrückt. Die alkalische Gärung des Urins wird verlangsamt, desgleichen der Fäulnisprozeß des Pankreas-aufgusses und die Tätigkeit des Milchfermentes.

Die Peptonisierung des koagulierten Eiweißes wird nicht aufgehoben. Die amylotische Wirkung der Speicheldiastase wird geschwächt und die des Speichelferments der Stärke aufgehoben oder sehr gehemmt. Sobald man aber neutralisiertes Saccharin anwandte, fiel diese Hemmung aus. Die Pepsinwirkung auf Fibrin erfolgte gleich schnell bei An- und Abwesenheit des Saccharins.

Um die Unschädlichkeit des Saccharins nachzuweisen, wurden zahllose Versuche an Tieren und Menschen gemacht, so daß keine Zweifel mehr hierüber bestehen³⁾. Frösche hat man einen Monat lang in neutralisierter Saccharinlösung gehalten, ohne eine schädigende Wirkung festzustellen. Man hat ihnen beträchtliche Mengen der Süßstofflösung subcutan injiziert, ohne eine Störung der Herztätigkeit, der Atmung, der Nervenzentren und Empfindungsorgane wahrzunehmen. Der Süßstoff geht nicht in das Blut über, wie Versuche an Meerschweinchen ergaben, sondern wird unverändert durch den Urin ausgeschieden. An einem Hunde, welcher in 10 Tagen 37 g Süßstoff erhielt, wurden keine Störungen beobachtet, insbesondere blieb das

¹⁾ Stutzer, Landolt, P. Mercier (Paris), H. van Heurck, E. Salkowski (Virchows Arch. 120, 325), Mosso und Adducco (J. 1887, 2585), C. Kornauth (Landwirtschaftl. Versuchsstation. 38, 241), Michaelis (Waldenburg), C. Paul (Paris), L. Roesler (Klosterneuburg), F. Jessen, Paschkis (Wien), vide Fahlberg und List, Das Saccharin, 1893, S. 19—25.

²⁾ Burkard und Seifert, P. C. H. 36, 365.

³⁾ Mosso, Aducco u. H. Mosso (Turin), E. Leyden (Berlin), Th. Stevenson (London), Mercier (Paris), E. Gans (Carlsbad), A. Petschek und Th. J. Zerner (Wien), F. Jessen (Würzburg); Arch. f. Hygiene, 1890, 64; W. Jaworski (Krakau), G. Vulpius (Heidelberg), Kornauth (Wien), E. Stadelmann (Heidelberg), Bruylants (Louvain); conf. C. Bornstein, Ztschr. f. Ver. Rübenzucker-ind. 1899, 315; 1902, 117; Berl. klin. Wochenschr. 1898, 587.

Körpergewicht dasselbe, der Urin behielt spezifisches Gewicht, Reaktion, Gehalt an Harnstoff, Hippursäure, Schwefel- und Phosphorsäure unverändert bei. Er wurde sehr süß und ging viel später als normaler Urin in Fäulnis über. Mäuse, Enten und Schweine wurden mit praktisch unmöglichen Dosen längere Zeit gefüttert. Eine Verminderung der Ausnutzung des Futters wurde nicht beobachtet. Kaninchen hat man mittels Magensonde bis 3 g pro Kilogramm Körpergewicht Süßstoff beigebracht. Die Freßlust blieb unverändert, Urin und Kot normal.

Am Menschen konstatierte man, daß das Saccharin nur in den Urin, bei großen Mengen auch in die Faeces, nicht in Speichel und Milch übergeht. Der Urin wird bereits $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Einnehmen des Präparates süß. 24 Stunden nach Einnahme von 5 g hat es den Körper wieder verlassen. Man hat Versuchspersonen 100 g Süßstoff pro die einverleibt, ohne die Sinnesorgane, das Nervensystem, den Kreislauf, Atem und Harnorgane zu alterieren. Eine Versuchsperson verbrauchte innerhalb 9 Tagen 520 g Saccharinnatrium, d. i. ein Quantum, welches als Versüßungsmittel 4—5 Jahre gereicht hätte. Daß der Süßstoff auch bei jahrelang fortgesetztem Genuß nicht schädlich wirkt und die Ausnutzung der Nahrung nicht beeinträchtigt, ist durch Versuche und Erfahrung unzählige Male bewiesen worden.

Nach Stoklosa¹⁾ ist Saccharin Diabetikern unzutraglich, weil es die Tätigkeit der Pankreas- und Muskelenzyme, die bei diesen Patienten ohnehin schon geschwächt sind, hemme. Doch widersprechen die Tatsachen dieser Behauptung.

Die öfters gehörte Ansicht, daß Tiere mit Saccharin gewürzte Speisen meiden, trifft im allgemeinen nicht, vielleicht aber für Ameisen und Bienen zu, für die nicht der süße Geschmack, sondern der Nährwert in Frage kommt²⁾.

6. Analyse und Nachweis.

Die Analyse des Saccharins kann natürlich auf dem üblichen Wege durch Verbrennung und Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs geschehen. Der letztere kann auch nach Kjeldahl ermittelt werden. Ebenso bequem ist die Bestimmung des Schwefels, den man in Schwefelsäure überführt und als Baryumsulfat wiegt³⁾. Man schmilzt 0,1—0,5 g Substanz mit 25—50 g reinem Kalihydrat im Silbertiegel, bis die Masse in ruhigen Fluß gekommen ist, und die Gasentwicklung aufgehört hat. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fügt 75—100 ccm Bromwasser hinzu, säuert mit Salzsäure an, kocht das überschüssige Brom weg und fällt mit Baryumchlorid.

Saccharin, welches noch p-Sulfaminbenzoësäure enthält, erfordert eine besondere Behandlung zur Bestimmung beider Bestandteile⁴⁾

¹⁾ Ch. Z. 1904, Rep. 162.

²⁾ cont. P. C. H. 28, 361.

³⁾ C. Fahlberg und M. W. Iles, B. 11, 1187; C. Fahlberg und R. List, B. 20, 1599.

⁴⁾ I. Remsen und W. M. Burton, Am. 11, 405; I. Remsen, B. 22, 1185.

nebeneinander. Diese beruht auf der Tatsache, daß Kochen mit Säuren seinen Stickstoff als Ammoniak abspaltet, unter denen die p-Verbindung un- man 2 g Süßstoff mit 100 ccm Salzsäure (1 T. 10 T. Wasser) 1 Stunde gelinde am Rückfluß Flüssigkeit auf ca. 15 ccm ab, so scheidet sich die p-Verbindung in glitzernden Schuppen aus dem Wasser gewaschen, bei 80° getrocknet und gewogen beim Eindampfen saures o-sulfobenzoësäures zersetzten Süßstoffes. Man kocht 0,650 g mit Salzsäure 3 Stunden lebhaft, destilliert mit 15 g Natriumsulfid hinein und titriert deren Überschuß mit Natriumsulfid man die Zersetzung auch mit Salzsäure (50 ccm) aus 120 ccm konz. Säure, aufgefüllt zu 1 l, gegeben. Man kocht 2 Stunden, dampft auf 10 ccm ab gegeben.

Unter der Voraussetzung, daß der Süßstoff p-Sulfaminbenzoësäure enthält, kann man ihn durch die Bestimmung des Sulfid nachfolgend bestimmen. Denn das Sulfid erfordert zur Neutralisation 49,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge. Aus der Anzahl der ccm n-Lauge ergibt sich nach der Formel $\frac{100}{c} \cdot n$ der Prozentgehalt des Saccharins an p-Säure (wobei c das Gewicht des Süßstoffes). Man wendet 3—5 g an und eine Menge neutralem Alkohol und benutzt Phenolphthalein. Die Methode ist ohne Bestimmung des Iodwertes nicht möglich (sich allein schon genügt, nicht brauchbar⁴⁾).

Eine andere Saccharinbestimmung⁵⁾ beruht darauf, daß es aus einer Lösung von Jodkalium und Natriumsulfid äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, die bestimmt wird. Doch verhält sich p-Sulfaminbenzoësäure anders. Man muß deshalb doch noch die Zersetzung durch einen besonderen Probe vornehmen und das aus der Lösung Ammoniak titrimetrisch bestimmen. Das Ver-
halten des Saccharins bei der Verbrennung.

Auch die Verbrennungswärme kann zur Bestimmung des Saccharins benutzt werden. Bekanntlich ver-
zweigt sich dieser Bestimmung in der Berthelotschen Methode in der Sphären komprimiertem Sauerstoff. Die Bo-

¹⁾ Ein ev. Kaligehalt dieses Rückstandes soll durch die Bestimmung des benzoësäurem Kali im Süßstoff beruhen. Man muß diesen mit konz. Schwefelsäure im Platintiegel erhitzen und die Schwefelsäure als BaSO₄ bestimmen. Doch ist dies seit langem nicht mehr im Handel.

²⁾ E. E. Reid, Am. 21, 461; R. Hefelmann, Pharm. Post, 34, 234.
E. Crato, P. C. H. 35, 725.

³⁾ C. Glücksmann, Pharm. Post, 34, 234.

⁴⁾ A. Fernau, Pharm. Post, 39, 212.

⁵⁾ Ch. Proctor, Soc. 87, 242; Proc. Chem. Soc., 1869, 107.

Druck aushalten. Die Zündung erfolgt durch einen elektrischen Funken. Die freiwerdende Wärme wird durch die Temperaturerhöhung, die eine gewogene Wassermenge erfährt, bestimmt. Saccharin entwickelt 4753,1 Cal., p-Sulfaminbenzoesäure 4207,3 Cal. Ein Gemisch von 40 % der ersten und 60 % der zweiten Substanz entwickelte 4574,3 Cal. bzw. 4574,78 Cal. Man hat also eine sehr gute Übereinstimmung.¹⁾

Zum Nachweis von Saccharin in Nahrungs- und Genußmitteln muß es unter allen Umständen isoliert und eventuell durch Vakuumsublimation gereinigt werden²⁾. Erst dann kann man es identifizieren, Geschmack³⁾ und Schmelzpunkt feststellen oder Farbreaktionen machen. Letztere sind meist nicht charakteristisch und deshalb unbrauchbar. So besonders die Reaktion mit Phenolen, für die man Phenol, Resorcin, Phloroglucin, die Naphthole usw. vorgeschlagen hat. Mit Resorcin entstehen bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure Farbstoffe⁴⁾, die namentlich in alkalischer Lösung stark grüne Fluoreszenz zeigen, aber den von vielen anderen Säuren in gleicher Weise gebildeten ähnlich sind. Erhitzt man das isolierte Saccharin mit Phenol⁵⁾ und konz. Schwefelsäure auf 160—170⁰ und macht dann alkalisch, so erhält man eine rosarote bis purpurrote Färbung. Die Bildung dieses Phenolsulfureins hat man zur Bestimmung des Süßstoffes im Harn⁶⁾ benutzt.

Eine schwach alkalische Saccharinlösung gibt mit p-Nitrodiabenzol ein ätherlösliches Kupplungsprodukt. Schichtet man die ätherische Lösung mit 10 proz. Natronlauge, so bildet sich ein grüner Ring. Beim Schütteln färbt sich der Äther grün; Ammoniak entfärbt nunmehr die Ätherlösung und nimmt den Farbstoff mit schön blaugrüner Farbe auf. Salicylsäure färbt sich mit dem Reagens rot. Ist deshalb Saccharin neben Salicylsäure vorhanden, so erhält man eine grüne ätherische und eine rote alkalische Lösung⁷⁾.

Auch das Verhalten des Saccharins zu Mercuronitrat, mit dem es einen Niederschlag gibt, dient zum Nachweise z. B. im Wein⁸⁾. Ferner hat man das Sulfinid an Ammoniak gebunden, letzteres im Ureometer mit alkalischer Natriumhypobromidlösung in Stickstoff übergeführt und letzteren gemessen. Das Volumen (in $\frac{1}{10}$ ccm) durch 8,9 dividiert, gibt den Saccharingehalt (in ccm) an⁹⁾.

¹⁾ H. Langbein, Ztschr. angew. Ch. 1896. 494.

²⁾ A. Herzfeld und F. Wolff, Ztschr. f. Unt. Nahr.- u. Genußm. 1893, 839.

³⁾ Am Geschmack kann Saccharin noch in einer Lösung von 1 : 100 000 erkannt werden.

⁴⁾ S. C. Hooker, B. 21, 3395; E. Börnstein, B. 21, 3396; F. Gantter, Ztschr. f. analyt. Chem. 32, 309; E. Börnstein, ibid. 27, 167; siehe ibid. 60r.

⁵⁾ J. H. Kastle, C. 1906, I, 1575; conf. über diese und andere Farbreaktionen: G. Parmeggiani, Boll. Chim. Farm. 47, 37; A. Leys, C. r. 132, 1056; E. Riegler, P. C. H. 41, 563; D. Lindo, Chem. N. 53, 51.

⁶⁾ W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chemistry, 8, 227.

⁷⁾ E. Riegler, P. C. H. 41, 563.

⁸⁾ A. Tagliarini, Boll. Chim. Farm. 46, 645; G. Parmeggiani, l. c.

⁹⁾ H. Défournel, J. Pharm. Chim. [6] 13, 512.

bekannte Spaltungs- und Zersetzungsprodukte des Körpers gr
So kann man zum qualitativen Nachweis die zu prüfende S
mit etwas Natrium¹⁾ (Kalium) oder Magnesium²⁾ erhitzen.
führt man den Schwefel in ein Sulfid über, das mit Nitroprussi
lösung die bekannte rotviolette Färbung gibt. Oder man sc
Substanz mit Natriumhydrat bei 220—250⁰ (1/2 Stunde)
Dadurch erhält man Salicylsäure³⁾, welche an der Eisench
erkannt und durch Überführung in Pikrinsäure⁴⁾ charak
Die Salicylsäurefärbung kann kalorimetrisch bestimmt w
die bei Natronschmelze entstandene schwefelige Säure di
Man macht sie durch Ansäuern frei, treibt sie in üf
lösung und titriert mit Natriumthiosulfat oder fällt
mit Baryumchlorid⁵⁾. Natürlich muß man bei
Saccharins dafür Sorge tragen, daß andere Körper, v
schmelze auch Salicylsäure liefern, z. B. Tannin,
fernt werden. Solche Substanzen sind in einer
und Ligroin (Petroläther) im Gegensatz zum Sf
man aber diesen und Salicylsäure zusammen,
Gemenge mit Bromwasser⁶⁾. Die gebromt
Wasser unlöslich. Man filtriert sie ab, verja
nach Zusatz von Schwefelsäure das Sacch
aus. Oder man zerstört die Salicylsäure
von Schwefelsäure durch Permanganat
schuß des Reagens durch schwefelige
scheint die Oxydation des Schwefels z
Substanz wird mit Soda und Salpet
Schmelze in Wasser, dampft sie mit S
chlorid. 233 T. Baryumsulfat ent

Aus der Vielheit der Methoden k
keiten der sichere qualitative Nach
gemacht haben. Das zur Identi
isoliert werden muß, wurde s
von den natürlichen Süßstoffen
von Äther und Petroläther
Mit diesem extrahiert man

¹⁾ E. v. Mahler, Ch. 7

²⁾ M. Tortelli u. E. Pi

³⁾ Schmittsche Real

⁴⁾ M. Spica, G. 31,

⁵⁾ E. Delle, Rev. 7

⁶⁾ T. Naito, Yak

⁷⁾ C. Schmitt, F

⁸⁾ G. Bonamar

⁹⁾ F. de Boun

¹⁰⁾ A. Herzfel

Phosphorsäure oder Schwefelsäure angesäuert hat. Flüssigkeiten, wie Bier, Wein usw., werden vor der Extraktion mit Sand oder Talkum eingedunstet und durch Abdampfen von Alkohol befreit. Bittere Harze verdecken oft den Geschmack des Saccharins. Man kann sie durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure, die man einige Minuten einwirken läßt, zerstören, Hopfenbitter gibt mit Kupfernitrat eine in Äther-Petroläther völlig unlösliche Substanz. Man versetzt deshalb das Bier vor dem Eindampfen mit einer kleinen Menge dieses Metallsalzes. Andere bringen das Saccharin erst durch Barytwasser in Lösung, trennen das Ungelöste und extrahieren dann aus dem angesäuerten Filtrat den nunmehr reinen Süßstoff. Die Verfahren sind im einzelnen sehr kompliziert, führen aber bei genügend praktischer Erfahrung stets zum Ziel¹⁾. Saccharin ist in folgenden Nahrungs- und Genußmitteln nachgewiesen worden: Bier, Wein, Obstwein, Schaumwein, Milch, kondensierter Milch, Limonaden, Brauselimonaden, Mineralwässern, Likören, Dunstobst, Fruchtsäften, Kakao, Gebäck, Zwieback.

Auch mikrochemisch kann Saccharin nach Überführung in o-Sulfaminbenzoesäure erkannt werden.

7. Anwendung.

Das Kondensationsprodukt aus Saccharin und Diäthyl-m-aminophenol hat in der Farbstoffindustrie Verwendung gefunden²⁾. Davon abgesehen wird Saccharin ausschließlich seines Geschmackes und seiner antiseptischen Kraft wegen angewandt. Die Gesetzgebung fast aller Länder hat die Verwendung des Süßstoffes auf das Gebiet der Pharmazie und Medizin beschränkt. Als Zuckerersatz ist er vielfach, weil ihm Nährkraft, Gärungsfähigkeit und „Körper“ fehlen, nicht zu brauchen, wohl aber als Gewürz. Es ist zu bemerken, daß der Rübenzucker gleichfalls den meisten Menschen nur als Geschmacksstoff, nicht als Nahrungsmittel dient.

¹⁾ Die Literatur ist unendlich groß. Wir zitieren: Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et dist. **28**, 630; R. Rössing, Ztschr. öffentl. Ch. **5**, 207; Lindeman u. Motteu, Bl. [3] **9**, 441; F. Wirthle, Ch. Z. **24**, 1035; **25**, 816; C. Boucher u. F. de Boungne, Bl. [3] **29**, 411; J. de Brévans, Ann. Chim. anal. appl. **5**, 131; G. Jörgensen, Ann. des Falsific. **2**, 58; F. Pawlowski, Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**, 281; Ed. MacKay Chace, Am. Soc. **26**, 1627; G. Morpurgo, Giorn. di Farm. di Triest **1896**, I, 351; A. Bianchi u. E. di Nola, Boll. Chim. Farm. **47**, 183, 599; E. Comanducci, Boll. Chim. Farm. **49**, 791; A. Hilger u. Ed. Spaeth, Ch. Z. **25**, 1083; C. Formenti, Boll. Chim. Farm. **41**, 453; Villiers, Magnier de la Source, Rocques u. Fayolle, Rev. générale de Chim. pure et appl. **7**, 144; E. Carlinfanti u. P. Marzocchi, Boll. Chim. Farm. **50**, 609; G. Testoni, Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genußm. **18**, 577; R. Truchon, Ann. Chim. anal. appl. **5**, 48; G. Pinchbeck, Pharm. Journ. [4] **28**, 84; A. J. Wackeman, Journ. of Biol. Chem. **8**, 233; S. Camilla u. C. Pertusi, Giorn. Farm. Chim. **60**, 385; R. Kráizán, Ztschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußm. **10**, 245; Duyk, Ann. Chim. anal. appl. **11**, 82; C. Schmitt, Rep. anal. Ch. **7**, 437; P. C. H. **28**, 466; W. R. Bloor, Journ. of Biolog. Chemistry **8**, 227; Ed. Spaeth, Ztschr. f. angew. Chem. **1893**, 579.

²⁾ Siehe S. 804.

In der Pharmazie dient Saccharin als Geschmackskorrigens. Es kann den unangenehmen Geschmack vieler Medikamente verdecken, ohne wie Zucker ihr Volumen zu vermehren, Eisentinktur, Bromkalium, Chininsulfat, Chloralhydrat, Tannin, bittere Arzneiweine, Lebertran, Ricinusöl lassen sich bei Saccharinzusatz leichter einnehmen. Vielfach ist ja der Gebrauch von Oblaten und Gelatinepaseln wie bei Kindern ausgeschlossen. Die Verbindungen des Saccharins mit Alkaloiden¹⁾, wie Chinin, Cocain, Strychnin, haben sich aber anscheinend keinen Eingang in die Praxis verschaffen können²⁾. Für die Herstellung von Mundwässern, die im wesentlichen spirituose Lösungen von Pfefferminz-, Zimtöl oder andern ätherischen Ölen oder Pflanzenextrakten darstellen, ferner von Zahnpulvern, ist Saccharin geeignet, nicht bloß des Geschmacks, sondern auch seiner antiseptischen Kraft wegen.

In der Medizin hat das Saccharin sein Hauptverwendungsgebiet als Diätetikum bei Diabetes mellitus gefunden. Das Verbot des Zuckers macht die Kost des Kranken monoton, ein Umstand, der die strikte Durchführung der Diät erschwert. Deshalb hat sich das synthetische Versüßungsmittel schnell eingeführt. Es hat sich bei dauerndem Gebrauch bewährt. Es dient nicht nur im Haushalt zum Versüßen von Getränken (Kaffee, Tee, Milch, Limonaden, Bowlen, Grog, Punsch), Kompotten, Gebäcken aller Art, sondern wird auch fabrikmäßig zur Herstellung von Nahrungsmitteln für Diabetiker verwendet. Bei Fettsucht, besonders Herzverfettung, Rheumatismus, Gicht, Neuralgie und Ischias, bei Magen- und Darmkrankheiten (Aufstoßen, Erbrechen, Blähungen), Magenerweiterung, Katarrhen, Erkrankungen des Blind- und Dünndarms, Erkrankungen der Mundhöhle, des Zahnfleisches bei Blasenleiden und Erkrankungen der Harnwege, in der Augenheilkunde hat Saccharin hin und wieder eine beschränkte Verwendung gefunden. In allen diesen Fällen kommen seine spezifischen Eigenschaften, seine gährungs- und fäulnishemmende Kraft, sein Mangel an Nährwert zur Geltung.

In der Industrie hatte man Saccharin zum Versüßen von Stärkezucker gebraucht, in der Kakaofabrikation, um den bitteren Geschmack zu verbessern, in der Fabrikation von kohlensauern Wässern, Limonaden, Brauselimonaden, Obstweinen usw. statt des viel angewendeten Stärkezuckers. Derartig zubereitete Getränke sind nicht dem Verderben ausgesetzt und haben ein volleres Aroma als bei ausschließlicher Anwendung von Zucker oder Glykose. Zur Herstellung soll man nur verzinnte und emaillierte Gefäße verwenden, weil das sauer reagierende Saccharin viele Metalle, namentlich Kupfer angreift. In der Likörfabrikation kann ein Teil des Zuckers, bei gewöhnlichen Sorten aller, durch Saccharin ersetzt werden.

In der Brennerei kann man durch einen geringfügigen Zusatz des Süßstoffes — 1 g auf 100 kg Maische — Nebengärungen erfolgreich

¹⁾ Siehe S. 511, 709, 792.

²⁾ Mit Saccharin behandelter Strychninweizen soll von Mäusen gern gefressen werden.

unterdrücken. Eine größere Menge könnte die Gärtätigkeit der Hefe beeinträchtigen. Im Gärungsgewerbe ist Saccharin ein unschädliches Konservierungsmittel. Es verhindert Bildung von Milch- und Buttersäure, das Wachstum von Fäulnisbakterien, die Entstehung von Hefetrübung, das Sauer- und Stumpfwerden der Biere auf dem Lager und Transport. Es macht Bier in Faß und Flaschen haltbar. Zum Ansüßen leichter obergäriger Biere ist das Präparat besonders geeignet. Von anderen Konservierungsmitteln unterscheidet es sich dadurch, daß man von ihm nie zu viel nehmen kann, weil die Intensität des Geschmacks das Bier ungenießbar machen würde. Mehr als 4 g pro Hektoliter obergäriger Biere und ca. $\frac{1}{2}$ g für das gleiche Quantum untergäriges Bier sind nicht anwendbar. Im letzten Fall nimmt man zweckmäßig das Natriumsalz. Saccharin unterdrückt viele Krankheiten der Biere, namentlich die in den Tropen besonders gefürchtete schleimige Gärung.

Schließlich wurde Saccharin auch bei der Gewinnung von Trauben-, Obst- und Beerenweinen, Schaumweinen usw., zur Fabrikation von Fruchtkonserven und -syrupe, zur Bereitung von Dunstobst, Obstmus, Kompotten, zur Herstellung von Back- und Konditorwaren usw. gebraucht.

Alle diese Verwendungsgebiete unterliegen mehr oder minder eingreifenden gesetzlichen Beschränkungen.

Die Anwendung des Saccharins wird durch die verschiedenen Formen, in denen es in den Handel kommt, leicht gemacht. Man unterscheidet in Deutschland:

	Sulfinid	Süßkraft
Raffiniertes Saccharin, enthaltend	100 %	ca. 550
Leicht lösliches, raffiniertes Saccharin, enthaltend	90 %	ca. 475
Krystallsaccharin, enthaltend	75 %	ca. 450
Saccharintabletten Nr. 1, enthaltend	20 %	ca. 110
Saccharintabletten Nr. 2, „	33 %	ca. 180
Saccharintabletten Nr. 3, „	64 %	ca. 350

Die Süßkraft wird auf Rohrzucker bezogen. Ursprünglich wurde die eines noch nicht völlig reinen Saccharins mit 500 bezeichnet, darauf die des absoluten mit 550. Die Angaben über die Intensität beruhen auf nicht exakten physiologischen Versuchen. Die Tabletten stellen eine besonders bequeme Gebrauchsform dar. Sie enthalten Natriumbicarbonat, das eine schnelle Lösung des Süßstoffes ermöglicht. Ihr Gehalt ist und bleibt konstant¹⁾. Zum Verdünnen des Saccharins kann man Milchzucker nehmen. Die Niederländische Pharmakopöe schreibt Mannit vor²⁾. Auch das französische „Antidiabetin“ enthält Mannit³⁾.

¹⁾ Koehler, Pharm. Ztg. 50, 227, behauptet, ein Zurückgehen der Süßkraft der Tabletten beobachtet zu haben. Die Angabe ist sicher irrtümlich; conf. C. Fahlberg, ibid. 50, 315; conf. ferner ibid. 50, 387 und 421.

²⁾ 1 g Saccharin, 1,5 g Natriumbicarbonat u. 7,5 g Mannit liefern 100 Pastillen.

³⁾ Pharm. Ztg. 1896, 29.

8. Saccharin in der Gesetzgebung.

In Deutschland wurden erzeugt:

1888 von einer Fabrik	5188 kg Saccharin
1895/96 von 3 Fabriken	32528 kg „
1896/97 von 4 Fabriken	34682 kg „
1897/98 von 5 Fabriken	78363 kg „
1898/99 von 5 Fabriken	132287 kg „

Die letztgenannte Menge eines 300 wertigen Süßstoffes entspricht rund 800 000 Zentner Zucker und beträgt also ca. 5 % der gleichzeitigen Zuckererzeugung (16 270 000 Zentner).

Über die Ein- und Ausfuhr künstlicher Süßstoffe — es handelt sich um Saccharin und die geringe Menge von Dulcin, die zeitweise auf dem Markte war — geben folgende Zahlen Aufschluß:

	Einfuhr			Ausfuhr		
	kg	Einheitspreis für 100 kg	Wert in M.	kg	Einheitspreis für 100 kg	Wert in M.
1900	30 400	1700	517 000	65 400	1900	1 243 000
1901	46 500	1400	651 000	49 700	1600	795 000
1902	79 700	850	677 000	43 000	1000	430 000
1903	57 100	850	485 000	60 100	1000	601 000
1904	—	—	—	18 600	1000	186 000
1905	—	—	—	17 200	1000	172 000

1894 kostete ein Kilogramm 300 wertiges Saccharin 85 M., 1898 20—25 M.

Man ersieht, daß sich die Industrie bis zum Jahre 1899 stetig weiter entwickelt hat. Die Produktion stieg, die Zahl der Fabriken wurde größer, und der Preis des Produktes sank infolgedessen. Mit dem Wachsen der ausländischen Konkurrenzfabriken wurde die Einfuhr größer, während in entsprechender Weise die Ausfuhr abnahm. Im Jahre 1898 trat das Süßstoffgesetz in Kraft; 1902 wurde es durch ein anderes Gesetz ersetzt, zu dem Anfang 1903 Ausführungsbestimmungen vom Bundesrat erlassen wurden. Die Folge war naturgemäß zunächst ein sprunghaftes Anwachsen der Ausfuhr (1902: 43 000 kg, 1903: 60 100 kg!), die man den Wirkungen des Gesetzes entziehen wollte, und dann ein rapider Abfall. Letzterer mußte eintreten, weil der Gebrauch des Süßstoffes auf therapeutische Zwecke eingeschränkt und weiterer industrieller Verwendung entzogen wurde. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Saccharin mit dem Naturzucker in erfolgreichen und stetig steigenden Wettbewerb getreten war, trotzdem die Produktion des letzteren gleichfalls zugenommen hatte. Das Süßstoffgesetz hatte in erster Linie die Aufgabe, einen wichtigen Zweig der Landwirtschaft von dem Wettbewerb des Kunstproduktes zu befreien. In zweiter Linie sollten die Konsumenten vor Übervorteilung geschützt werden. Letzteres Ziel ist durchaus erstrebenswert, denn es kann nicht gleichgültig sein, ob an die Stelle eines Nährstoffes in wichtigen Nahrungs-

und Genußmitteln ein bloßes Gewürz gesetzt wird. Jedenfalls hätten beide Produkte nebeneinander bestehen und auf Grund ihrer verschiedenen Eigenschaften ein eigenes Gebrauchsfeld behaupten können. Das Süßstoffgesetz bezieht sich zwar formell auf sämtliche künstlichen Süßstoffe. In praxi kommt aber nur das Saccharin in Frage, weil andere Produkte nicht im Handel sind.

Das Gesetz, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen, vom 6. Juli 1898 lautet:

§ 1. Künstliche Süßstoffe im Sinne dieses Gesetzes sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen.

§ 2. Die Verwendung künstlicher Süßstoffe bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln ist als Verfälschung im Sinne des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) anzusehen.

Die unter Verwendung von künstlichen Süßstoffen hergestellten Nahrungs- und Genußmittel dürfen nur unter einer diese Verwendung erkennbar machenden Bezeichnung verkauft oder feilgehalten werden.

§ 3. Es ist verboten:

1. Künstliche Süßstoffe bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Bier, Wein oder weinähnlichen Getränken, von Fruchtsäften, Konserven und Likören sowie von Zucker- oder Stärkesyrupen zu verwenden.

2. Nahrungs- und Genußmittel der unter 1 gedachten Art, welchen künstliche Süßstoffe zugesetzt sind, zu verkaufen oder feilzuhalten.

§ 4. Wer den Vorschriften des § 3 vorsätzlich zuwiderhandelt, wird mit Gefängnis bis zu 6 Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen bestraft.

Ist die Handlung aus Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder Haft ein.

Neben der Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden. Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

Die Vorschriften in den §§ 16, 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 finden Anwendung.

§ 5. Der Bundesrat ist ermächtigt, die zur Ausführung erforderlichen näheren Vorschriften zu erlassen.

§ 6. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Oktober in Kraft.

Zu der in § 1 gegebenen Definition ist zu bemerken, daß man in anderen Ländern unter künstlichen Süßstoffen solche künstlich hergestellten Körper versteht, die nicht der Gruppe der Kohlehydrate angehören.

Der im § 2 erwähnte § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw., vom 14. Mai 1879 lautet:

Mit Gefängnis bis zu 6 Monaten und mit Geldstrafe bis zu ein-tausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. Wer zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungs- oder Genußmittel nachmacht oder verfälscht.

2. Wer wissentlich Nahrungs- oder Genußmittel, welche verdorben oder nachgemacht oder verfälscht sind, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilhält.

Das Süßstoffgesetz vom 7. Juli 1902 lautet:

§ 1. Süßstoff im Sinne dieses Gesetzes sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen.

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

a) Süßstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genußmitteln bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;

b) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel aus dem Ausland einzuführen;

c) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel feil-zuhalten oder zu verkaufen.

§ 3. Nach näherer Bestimmung des Bundesrats ist für die Her-stellung oder die Einfuhr von Süßstoff die Ermächtigung einem oder mehreren Gewerbetreibenden zu geben.

Die Ermächtigung ist unter Vorbehalt des jederzeitigen Wider-rufs zu erteilen und der Geschäftsbetrieb des Berechtigten unter dauernde amtliche Überwachung zu stellen. Auch hat der Bundesrat in diesem Fall zu bestimmen, daß bei dem Verkauf des Süßstoffs ein gewisser Preis nicht überschritten wird, sowie ob und unter welchen Bedingungen eine Ausfuhr von Süßstoff in das Ausland erfolgen darf.

§ 4. Die Abgabe des gemäß § 3 hergestellten oder eingeführten Süßstoffs im Inland ist nur an Apotheken oder an solche Personen gestattet, welche die amtliche Erlaubnis zum Bezuge von Süßstoff besitzen.

Diese Erlaubnis ist nur zu erteilen:

a) an Personen, welche den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken verwenden wollen;

b) an Gewerbetreibende zum Zwecke der Herstellung von be-stimmten Waren, für welche die Zusetzung von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschließenden Grunde erforderlich ist;

c) an Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten zur Verwendung für die in der Anstalt befindlichen Personen;

d) an die Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten¹⁾, deren Besuchern der Genuß von mit Zucker versüßten Lebensmitteln

¹⁾ Z. B. in Neuenahr (Prov. Rheinpreußen).

ärztlicherseits untersagt zu werden pflegt, zur Verwendung für die im Orte befindlichen Personen.

Die Erlaubnis ist ferner nur unter Vorbehalt jederzeitigen Widerrufs und nur dann zu erteilen, wenn die Verwendung des Süßstoffs zu den angegebenen Zwecken ausreichend überwacht werden kann.

§ 5. Die Apotheken dürfen Süßstoff außer an Personen, welche eine amtliche Erlaubnis (§ 4) besitzen, nur unter den vom Bundesrat festzustellenden Bedingungen abgeben.

Die im § 4 Abs. 2 zu b benannten Bezugsberechtigten dürfen den Süßstoff nur zur Herstellung der in der amtlichen Erlaubnis bezeichneten Waren verwenden und letztere nur an solche Abnehmer abgeben, welche derart zubereitete Waren ausdrücklich verlangen. Der Bundesrat kann bestimmen, daß diese Waren unter bestimmten Bezeichnungen und in bestimmten Verpackungen feilgehalten und abgegeben werden müssen.

Die zu c und d benannten Bezugsberechtigten dürfen Süßstoff oder unter Verwendung von Süßstoff hergestellte Nahrungs- und Genußmittel nur innerhalb der Anstalt (zu c) oder des Ortes (zu d) abgeben.

§ 6. Die vom Bundesrate zur Ausführung der Vorschriften in den §§ 3, 4 und 5 zu erlassenden Bestimmungen sind dem Reichstage bis zum 1. April 1903 vorzulegen. Sie sind außer Kraft zu setzen, soweit der Reichstag dies verlangt.

§ 7. Wer der Vorschrift des § 2 vorsätzlich zuwiderhandelt, wird, soweit nicht die Bestimmungen des Vereinszollgesetzes Platz greifen, mit Gefängnis bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis eintausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen bestraft.

Ist die Handlung aus Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder Haft ein.

§ 8. Der Strafe des § 7 Abs. 1 unterliegen auch diejenigen, in deren Besitz oder Gewahrsam Süßstoff in Mengen von mehr als 50 g vorgefunden wird, sofern sie nicht den Nachweis erbringen, daß sie den Süßstoff nach Inkrafttreten dieses Gesetzes von einer zur Abgabe befugten Person bezogen haben.

Ist in solchen Fällen den Umständen nach anzunehmen, daß der vorgefundene Süßstoff nicht verbotswidrig hergestellt oder eingeführt worden ist, so tritt statt der Strafe des § 7 Abs. 1 diejenige des Abs. 2 daselbst ein.

§ 9. In den Fällen des § 7 und § 8 ist neben der Strafe auf Einziehung der Gegenstände zu erkennen, mit Bezug auf welche die Zuwiderhandlung begangen worden ist.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 10. Zuwiderhandlungen gegen die auf Grund dieses Gesetzes erlassenen und öffentlich oder den Beteiligten besonders bekanntgemachten Verwaltungsvorschriften werden mit einer Ordnungsstrafe von einer bis zu dreihundert Mark geahndet.

§ 11. Den Inhabern d
vor dem 1. Januar 1901 betr
auch innerhalb der Zeit vom
haben, wird eine vom Bunc
festzustellende Entschädigung

Die Entschädigung soll c
dem Durchschnitte der Betrie
unter Annahme der Gewinnh
innerhalb dieser Zeit hergeste

Wird der Inhaber einer !
von Süßstoff für eigene Rechnu
Verminderung der Entschädig
rufen, so ist die Entschädigu

Die Inhaber der Fabrike
währten Entschädigung ihren
Verbotes aus ihrer Beschäftigu
zu gewähren, die bei Arbeitern c
vor dem Inkrafttreten dieses
Arbeitsverdienste, bei Beamte
Monaten vor dem Inkrafttret
entspricht.

Streitigkeiten zwischen der
den Beamten oder Arbeitern
streitigkeiten zuständigen Insta

§ 12. Der Reichskanzler ist
dieses Gesetzes ab, den einzelnen
Höchstbetrag von Süßstoff vor 12

§ 13. Dieses Gesetz tritt
diesem Zeitpunkt tritt das Gese
lichen Süßstoffen, vom 6. Juli 18

Die Ausführungsbestim
7. Juli 1902 wurden am 5. M
und am 17. Dezember 1908
umfassen 18 Paragraphen. Unt
Aktiengesellschaft vorm. Fahlb
hüsen, wird unter Vorbehalt des j
von Süßstoff ermächtigt. Ihr C
Überwachung gestellt. Ihre An
der Rohstoffe, Herstellung und V
Rückstände, Fertigstellung, Verbl
liegen der Prüfung durch die
Der Preis für inländische Abnehr
wertiges Saccharin nicht überschre

¹⁾ Der Preis für 1 kg leichtlöslich
für 1 kg Krystallsaccharin 25 M. 18
noch 150 M., jetzt wird der reine Sü
mit 10—15 M. für 1 kg gehandelt (A.

ist gestattet. Apotheker und andere bezugsberechtigte Personen haben sich alljährlich einen Bezugsschein von der Steuerbehörde ausstellen zu lassen. Zum Bezuge sind vorschriftsmäßig ausgestellte Bestellzettel erforderlich. Auf ärztliche Verordnung darf höchstens ein 50 g reinem Saccharin entsprechendes Quantum auf einmal abgegeben werden. Nur Originalröhrchen mit je 25 g Tabletten dürfen ohne Rezept in beliebiger Zahl verkauft werden, aber auch nur von Apothekern, nicht von Drogenhändlern und Kaufleuten usw. Die Bestimmungen sind außerordentlich detailliert.

Die meisten anderen Staaten haben ähnliche Maßregeln gegen die Verwendung des Saccharins getroffen und seine Einfuhr erschwert und untersagt.

In Österreich-Ungarn wurde durch Verordnung vom 20. April 1898 die Einfuhr von Saccharin und ähnlichen Süßstoffen und von mit solchen versetzten Syrupen verboten. Nur Apotheker, Drogen- und Materialwarengroßhändler dürfen es unter bestimmten Bedingungen einführen. Eine Verordnung vom 1. Juli 1898 untersagt ähnlich dem deutschen Süßstoffgesetz die Verwendung künstlicher Süßstoffe bei der Herstellung von Lebens-, Nahrungs- und Genußmitteln und gestattet seinen Gebrauch nur für Zwecke der Therapie.

In Frankreich wurden unter dem 16. Mai 1903 sehr ausführliche Verwaltungsvorschriften über die Lieferung von Süßstoffen an Gewerbetreibende erlassen. Das Saccharin darf nur aus bestimmten Fabriken bezogen werden. Es wird ein Verwendungsnachweis verlangt. Die Gewerbeanstalten, in denen es verwendet wird, unterliegen der Beaufsichtigung und Revision durch die Steuerbeamten.

In den Vereinigten Staaten von Amerika ist die Verwendung von Saccharin zur Herstellung von Nahrungsmitteln und Getränken am 1. April 1912 verboten worden. Medizinischer Gebrauch bleibt erlaubt.

Italien hat durch Königlichen Erlaß und Kammerbeschluß vom 17. April 1890 die Einfuhr von Saccharin verboten, desgleichen die Erzeugung im Lande. Nur Apotheker, pharmazeutische Gesellschaften und Großhändler mit Apothekerwaren dürfen es zu medizinischer Verwendung einführen.

Rußland behandelt Saccharin gleich den „stark wirkenden“ Mitteln, weil es bei Verwendung von Nahrungsmitteln schädlich sei. Es darf nur auf Grund von Bescheinigungen eingeführt werden, die in jedem einzelnen Falle ausgestellt werden müssen.

Portugal gestattet die Einfuhr von Saccharin nur zu medizinischen Zwecken durch Apotheker, welche von der Regierung vorher Ermächtigung einholen müssen (1889).

Holland gestattet 1889 die beliebige Verwendung von Saccharin.

Dänemark verbietet durch Gesetz vom 14. April 1905 die Verwendung künstlicher Süßstoffe bei Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln und das Feilhalten so behandelter Lebensmittel. Nur für therapeutische Zwecke wird sein Gebrauch gestattet.

In Schweden wird 1911 ein Gesetz vorbereitet, das die Einfuhr von Saccharin und saccharinhaltigen Nahrungsmitteln, ihre Herstellung und ihren Vertrieb untersagt. Ausgenommen soll die Verwendung für medizinische und wissenschaftliche Zwecke sein.

Griechenland verbietet durch Gesetz vom 28. April 1904 Einfuhr und Verwendung von Saccharin für jeden Gebrauch. Nur therapeutische Verwendung ist gestattet.

Die Einfuhr von Saccharin in das Osmanische Reich ist 1901 verboten worden.

Venezuela beschränkt die Einfuhr 1912 auf 200 g für jede Apotheke im Jahr und macht sie von besonderer Erlaubnis abhängig.

Der Australische Bund hat durch Bekanntmachung vom 11. Dezember 1906 die Einfuhr von Saccharin und anderen künstlichen Süßstoffen außer zu medizinischen und wissenschaftlichen Zwecken verboten und dieses Verbot am 3. Juni 1908 mit Wirkung vom 8. August 1907 an wieder aufgehoben.

Die Zölle auf Saccharin sind in den einzelnen Staaten, in die es eingeführt wurde, sehr verschieden. Sie betragen im Jahre 1893 in

Belgien	112,— M. pro Kilogramm
Dänemark	0,76 „ „ „
Holland 5 % ad valorem	5,— „ „ „
Österreich-Ungarn.	20,— „ „ „
Portugal	68,— „ „ „
Rußland	0,48 „ „ „
Schweden	5,— „ „ „
Schweiz	0,80 „ „ „
Türkei	8,— „ „ „
Ägypten 10 % ad valorem.	10,— „ „ „
Kapland 12 % ad valorem	12,— „ „ „
China 5 % ad valorem	5,— „ „ „
Japan 5 % ad valorem	5,— „ „ „
Argentinien 25 % ad valorem	25,— „ „ „
Brasilien 48 % ad valorem	48,— „ „ „
Kanada 20 % ad valorem	20,— „ „ „
Vereinigten Staaten von Amerika 25 % ad valorem.	25,— „ „ „

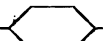
Im Jahre 1912 in

Grossbritannien	41,05 „ „ „
Italien	8,— „ „ „
Vereinigten Staaten ¹⁾	14,— „ „ „

¹⁾ Anm. In den Vereinigten Staaten wird Saccharin von folgenden Firmen fabriziert: Fahlberg Saccharin Co., Heyden Chemical Works, Harman, Delaire & Schaeffer, Monsanto Chemical Works, Verona Chemical Co.

Bei den Berechnungen der Zollsätze vom Werte wurden 100 M. als Kilopreis angenommen. Die hohen Zollsätze haben vielfach Schmuggel und Betrug zur Folge gehabt. So wurde z. B. in Belgien das Saccharin zu 125 Fr. offeriert und öffentlich verkauft, also zu einem geringeren Betrage, als allein der Zoll beträgt. Im Jahre 1912 wurden auf der Strecke von Basel bis München 296 Schmuggler ergriffen, die zusammen über 10 000 kg Süßstoff über die Grenze zu bringen versuchten¹⁾. In Deutschland, Großbritannien und Norwegen war 1893 die Einfuhr noch zollfrei, in Italien nur für Apotheken; in Frankreich und Spanien war sie verboten. Jetzt ist sie auch in Deutschland und Belgien untersagt.

II. Dulcin (Sucrol, p-Äthoxyphenylcarbamid, p-Phenetylcarbamid).

Das p-Äthoxyphenylcarbamid $\text{NH}_2\text{—CO—NH—}$  $\text{—O—C}_2\text{H}_5$ ²⁾

war längere Zeit im Handel. Entdeckt wurde es 1883 von J. Berliner-blau³⁾, der auch schon seine große Süßkraft beobachtete. Dann hat sich besonders die Firma J. D. Riedel, Berlin, um seine Einführung verdient gemacht und sich eine ganze Anzahl Darstellungsmethoden patentieren lassen. Da die Süßkraft des Körpers nur 200 mal größer als die des Zuckers ist, und seine Ungiftigkeit angezweifelt wurde, so hat es sich neben dem Saccharin nicht halten können, trotzdem es infolge seiner leichteren Darstellbarkeit relativ billig geliefert werden konnte.

1. Darstellung.

Dulcin entsteht aus p-Äthylphenylcyanamid



durch Anlagerung von Wasser und ferner nach der allgemeinsten Darstellungsmethode substituierter Harnstoffe durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Phenetidin-chlorhydrat. Das letztere Verfahren war durchaus einfach, aber kostspielig und wegen der Giftigkeit des Kaliumcyanats nicht ungefährlich. Es eignet sich nicht für den Großbetrieb.

Die wichtigsten technischen Verfahren gehen auch vom Phenetidin aus. Läßt man auf dieses Phosgen einwirken, so entstehen je nach den Versuchsbedingungen Phenetidylkohlenensäurechlorid



oder Diphenethylharnstoff



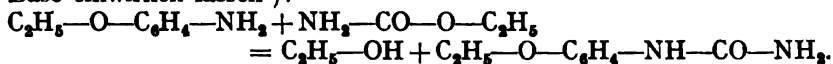
¹⁾ Ch. Z. 1913, 61. Einen ausführlichen Aufsatz über den Saccharin-schmuggel bringt das Berliner Tageblatt, Nr. 641 vom 17. Dezember 1912.

²⁾ Siehe S. 686, 691.

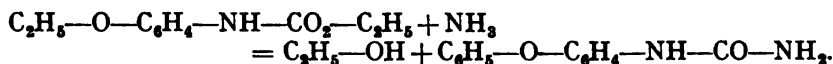
³⁾ J. pr. N.F. 30, 97.

Die erstere Substanz gibt mit Ammoniak glatt den Harnstoff¹⁾. Die letztere — geschmacklose — Verbindung kann nach später zu besprechenden Methoden gleichfalls in Dulcin übergeführt werden. Man vermeidet ihre Bildung, wenn man in nicht zu konzentrierten Lösungen arbeitet. Eine Lösung von 1 kg Phenetidin in der 2—3 fachen Menge Benzol oder Toluol gießt man in 2,5 kg einer 20 proz. Lösung von Phosgen in Benzol oder Toluol²⁾. Nach ½—1 Stunde filtriert man das ausgeschiedene Phenetidin-chlorhydrat ab und leitet in das Filtrat die 2 Mol entsprechende Menge Ammoniakgas ein oder schüttelt es mit wässerigem Ammoniak. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab, wäscht den Harnstoff mit kaltem Wasser und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um.

Statt nun Phosgen und darauf Ammoniak mit Phenetidin in Reaktion zu bringen, kann man auch die mit Phosgen herstellbaren Amide wie Carbaminsäureester (Methyl-, Äthyl-, Phenylester), auf die Base einwirken lassen³⁾:

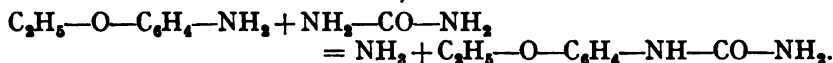


Andererseits kann man auch mit gleichem Erfolg Phenylcarbaminsäureester (Äthyl-, Methyl-, Phenylester) mit Ammoniak (Ammoncarbonat oder -carbamat) umsetzen:



Man erhitzt z. B. 89 kg Urethan mit 137 kg Phenetidin mehrere Stunden auf 100—180° oder läßt 20 kg Phenetylcarbaminsäureäthylester mit 1,7 kg Ammoniak mit oder ohne Lösungsmittel längere Zeit bei mittlerer Temperatur stehen oder erhitzt das Gemisch einige Zeit auf 100—180°.

Noch bequemer gelangt man durch Einwirkung von Harnstoff auf Phenetidin zu dem Süßstoff⁴⁾:



Beim Erhitzen dieser Materialien für sich ist die Ausbeute gering. Sie wird aber nahezu quantitativ, wenn man das freiwerdende Ammoniak durch eine anwesende Säure (HCl oder HNO₃) bindet. Man erwärmt also Phenetidin-chlorhydrat mit Harnstoff im Autoklaven mit 160° oder kocht zweckmäßiger Phenetidin-chlorhydrat mit Harnstoff oder die freie Base mit salzsaurem (salpetersaurem) Harnstoff in wäbriger Lösung. Ein beträchtlicher Überschuß von Harnstoff ist empfehlenswert, um die Entstehung von Di-p-phenethylharnstoff zu hindern. 1 kg

¹⁾ J. Berlinerblau, Sosnowice, D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891; E.P. 1808 (1892), F.P. 215 502. Das Patent wurde August 1892 der Firma F. v. Heyden Nachfl., Radebeul, und März 1894 J. D. Riedel A.-G., Berlin, übertragen.

²⁾ Conf. H. Thoms, P. C. H. 33, 165.

³⁾ J. D. Riedel, A.-G., Berlin, D.R.P. 77 420, Kl. 12, 23. November 1892, Zus. zu D.R.P. 63 485; H. Thoms, P. C. H. 34, 280.

⁴⁾ Dieselbe Firma, D.R.P. 76 596, Kl. 12, 30. Oktober 1892, Zus. zu D.R.P. 63 485; E. P. 10 850 (1893); H. Thoms, P. C. H. 34, 280.

p-Phenetidin, 2 kg salpetersaurer Harnstoff und 5 kg Wasser werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man erhält 700 g Süßstoff aus der abgekühlten Flüssigkeit. Sie wird darauf noch 4 Stunden gekocht und liefert weitere 600 g Phenetylcarbamid. Das Verfahren dürfte technisch das zweckmäßigste sein. Statt des Harnstoffsalzes ist auch ein Acidylharnstoff¹⁾ anwendbar. 85 kg Acetylharnstoff und 50 kg Phenetidin werden mit Wasser oder Alkohol unter Rühren mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Eine Probe muß bei Beendigung der Reaktion frei von Base sein. Beschleunigt wird der Prozeß, wenn man während des Kochens einen Überschuß des Acetylharnstoffes hinzufügt. Ausbeute 72 kg statt berechneter 73 kg. Der als Nebenprodukt entstehende Diphenethylharnstoff kann auf verschiedene Weise nutzbar gemacht, d. h. auch in Süßstoff verwandelt werden. Erhitzt man ihn mit der äquivalenten Menge Harnstoff für sich oder in alkoholischer Lösung im Autoklaven mehrere Stunden auf 150—160°, so geht er in p-Phenetolcarbamid über²⁾. Der Harnstoff kann durch carbaminsaures Ammon, Ammoncarbonat oder freies Ammoniak³⁾ ersetzt werden. In letzterem Falle muß man die Temperatur auf 170—175° steigern. Auch alkoholisches Ammoniak ist brauchbar. Freies Phenetidin wird dem Reaktionsprodukt durch Äther entzogen.

Läßt man auf geschmolzenen Di-p-phenethylharnstoff, der auch aus Phenetidin und Phosgen in theoretischer Ausbeute⁴⁾ entsteht, Phosgen einwirken, so erhält man p-Phenetylisocyanat⁵⁾



Ebendieses gewinnt man, wenn man das Gas über geschmolzenes p-Phenetidin-chlorhydrat (bei ca. 180°) oder über freies auf 230° erhitztes Phenetidin leitet. Der Siedepunkt des Körpers beträgt 230 bis 235°. Beim Eintragen in überschüssiges Ammoniak erhält man Dulcin in quantitativer Ausbeute.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man auch aus p-Phenetidyl-dithiocarbamat $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—NH—CS—S·NH}_4$, hergestellt durch Zusammenwirken von p-Phenetidin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, durch Entschwefeln mit Bleicarbonat den Süßstoff gewinnen kann⁶⁾.

Alle diese Verfahren haben Phenetidin als Ausgangsmaterial. Auf anderer Grundlage beruht eine Darstellung, die aber nie praktisch ausgeführt worden ist⁷⁾. p-Oxyphenylharnstoff wird äthylirt. Man arbeitet in alkoholischer oder wässriger Lösung mit berechneter Menge Äthyljodid und Alkalihydrat. 608 g p-Oxyphenylharnstoff, 2,5 l Spiritus,

1) Dieselbe Firma, D.R.P. 79 718, Kl. 12, 21. Mai 1893, Zus. zu D.R.P. 63 485.

2) Dieselbe Firma, D.R.P. 73 083 Kl. 120, 30. Oktober 1892; E.P. 18 878 (1892); F.P. 225 437; O.P. 43/800. H. Thoms, P. C. H. **34**, 551.

3) Dieselbe Firma, D.R.P. 77 310, Kl. 12, 29. August 1893, Zus. zu 73 083.

4) H. Thoms, P. C. H. **33**, 165.

5) J. D. Riedel A.-G., Berlin, D.R.P. 73 698 Kl. 12, 25. Oktober 1892.

6) G. Heller u. W. Bauer, J. pr. N.F. **66**, 379.

7) E. Täuber, Berlin, D.R.P.A. T 4010, Kl. 12, 18. Januar 1894; versagt 10. April 1895; E.P. 11 708 (1894); F.P. 239 415

225 g Kalihydrat und 1 l Wasser werden mit 650 g Jodäthyl 2 Stunden gekocht. An die Stelle der Alkalien können alkalische Erden, Ammoniak, Alkalicarbonate, Bleihydroxyd ganz oder teilweise treten¹⁾.

2. Handelsnamen.

Die Bezeichnung „Dulcin“ wurde von der Firma J. D. Riedel A.-G., Berlin, der Name „Sucrol“ von der Firma von Heyden Nachf. A.-G., Radebeul b. Dresden, geführt. Letztere hat ihre Rechte der ersteren übertragen.

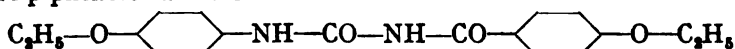
3. Physikalisches Verhalten.

Dulcin bildet farblose Krystalle oder ein feines Pulver, das sich schwerer als erstere mit Wasser benetzt. Der Schmelzpunkt ist 173 bis 174° (171—172°²⁾). Es löst sich in 800 T. Wasser von 15°³⁾, nach anderer Angabe⁴⁾ in 800 T. Wasser bei 8—10°, in 700 Teilen bei 15—18°, ferner in 50 T. bei 100°, in 25 T. bei 90 Proz. und in 80 T. bei 65 Proz. Alkohol, in 460—480 T. Glycerin; ebensowenig wie von Wasser wird es von Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, leicht dagegen von Äthyl- und Amylacetat⁵⁾. Auch heiße Salzsäure, Essigsäure und konz. Schwefelsäure lösen die Substanz farblos auf.

4. Chemisches Verhalten.

Dulcin ist als organischer Harnstoff eine neutrale Substanz. Es ist zur Salzbildung nicht fähig. Über sein chemisches Verhalten ist deshalb nur wenig bekannt.

Über den Schmelzpunkt erhitzt geht es unter Ammoniakentwicklung in Di-p-phenetolcarbamid



(farb- und geschmacklose, glänzende, verfilzte Nadeln, Schmp. 224°⁶⁾) über. Dieselbe Zersetzung erfolgt schon beim Kochen mit Wasser⁷⁾. Erhitzt man z. B. 2 g Dulcin mit 120 g Wasser am Rückflußkühler, so trübt sich die Lösung schon nach 10—15 Minuten. Nach 12 Stunden haben sich ungefähr 0,55 g des disubstitutiven Harnstoffes abgeschieden. Die Reaktion erfolgt zur Hauptsache in der ersten Stunde, dann wirkt das abgespaltene Ammoncarbonat hindernd. Durch Zusatz dieses Salzes kann man deshalb die Spaltung des Dulcins beim Kochen mit Wasser verzögern. Anderen Ammonsalzen, z. B. Salmiak, kommt diese Fähigkeit nicht zu. Erhitzt man 2 g Dulcin mit 2 g Ammoncarbonat

¹⁾ E. Täuber, Berlin, D.R.P.A. T 4179, Kl. 12, 15. Januar 1894, Zus. zu T. 4010; E.P. 11708 (1894); F.P. 239415.

²⁾ G. Heller u. W. Bauer, J. pr. N.F. 65, 379.

³⁾ H. Thoms, P. C. H. 34, 280.

⁴⁾ H. Hager, Pharm. Post 26, 233.

⁵⁾ J. Bellier, Ann. chim. anal. appl. 5, 333.

⁶⁾ H. Thoms, P. C. H. 33, 165.

⁷⁾ H. Thoms, P. C. H. 34, 551.

und 6 Teilen Wasser 4 Stunden lang auf 160°, so tritt quantitative Abspaltung von Phenetidin ein. Mit 25 proz. Alkohol erfolgt bemerkbare Zersetzung des Dulcins erst nach 2 stündigem, mit 10 proz. Alkohol nach $\frac{2}{3}$ stündigem Kochen. Ob der Alkohol aber eine Schutzwirkung äußert, oder ob nur die niedrige Siedetemperatur die Zersetzung verzögert, muß dahingestellt bleiben.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure¹⁾ gibt Dulcin eine Sulfonsäure, deren Natriumsalz nicht süß schmeckt. Bei der Nitrierung entsteht ein Nitroderivat, das, in üblicher Weise reduziert, ein Aminodulcin, welches süß schmeckt, liefert²⁾.

Der Süßstoff ist durch eine Reihe mehr oder weniger empfindlicher Farbreaktionen ausgezeichnet. Erhitzt man ihn mit etwas Carbonsäure und konz. Schwefelsäure, verdünnt dann die bräunlichrote syrupöse Flüssigkeit mit Wasser und schichtet sie mit Natronlauge, so entsteht an der Berührungszone ein blauer Ring³⁾. Die Reaktion wird auch von Diphenetolharnstoff, Phenacetin und Phenokoll gegeben. Dampft man etwas Dulcin mit Silbernitrat oder Sublimatlösung auf dem Wasserbade ein, so entsteht eine violette Färbung, deren Intensität bei 160° zunimmt. Warmer Alkohol färbt sich mit dem Reaktionsprodukt weinrot⁴⁾. Durchaus charakteristisch für Dulcin ist sein Verhalten gegen neutrale Quecksilbernitratlösung⁵⁾. Letztere erhält man, wenn man 1—2 g frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd in verdünnter Salpetersäure löst, etwas Wasser und dann so lange Natronlauge zugibt, bis sich der entstehende Niederschlag nur noch schwer wieder löst oder sogar eine schwache Trübung bestehen bleibt. Man verdünnt dann auf 15 ccm und dekantiert die Lösung ab. Suspendiert man etwas Dulcin in 5 ccm Wasser, gibt 2—4 Tropfen des Reagens hinzu und erwärmt 5—10 Minuten im kochendem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit schwach violett. Durch Zusatz von etwas Bleisuperoxyd entsteht eine prachtvoll violette Färbung, die den Nachweis von 1 mg Süßstoff gestattet. Einige Tropfen rauchender Salpetersäure wirken stürmisch auf diesen ein⁶⁾. Es bildet sich ein schön orangegelber Körper. Dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt ein orangegelber Lack, der sich mit ebendieser Farbe in Alkohol, Äther und Chloroform löst und sich mit etwas Carbonsäure und Schwefelsäure intensiv blutrot färbt. Diese Reaktion wird auch von anderen Phenetidinabkömmlingen gegeben. Löst man Dulcin in konz. Schwefelsäure, gibt einige Tropfen 30—40 proz. Formalinlösung hinzu und verdünnt mit Wasser, so entsteht ein flockiger Niederschlag. 1 ccm konz. Schwefel-

¹⁾ G. Cohn, A. 309, 237.

²⁾ J. Berlinerblau, Sosnowice, D.R.P. 63 485, Kl. 12, 2. Juli 1891.

³⁾ L. Wenghöffer, Apoth. Ztg. 9, 200; Dennhardt, Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 6, 287.

⁴⁾ R. Ruggeri, Annali del lab. chim. centr. delle Gabelle, Rom 1897, 3, 138.

⁵⁾ A. Jorissen, Journ. de Pharm. de Liège 1896, I, 1084; M. Tortelli u. E. Piazza, Ztschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 20, 489.

⁶⁾ Neumann-Wender, Pharm. Post 1893, 269.

säure, 1 Tropfen Formalinlösung und 5 Teile Wasser geben mit weniger als 1 mg Dulcin noch eine Trübung¹⁾.

5. Physiologisches Verhalten.

Dulcin ist ca. 200 mal süßer als Rohrzucker und besitzt einen völlig reinen, angenehmen Süßgeschmack²⁾. Seine wässrige Lösung ist auch bei Gegenwart von Zucker und Stärke wochenlang beständig. Es ist kein Antisepticum, wohl aber ein Antizymoticum³⁾. Tierversuche⁴⁾ wurden an Kaninchen und Hunden angestellt. Erstere sind im Verhältnis zum Körpergewicht widerstandsfähiger als letztere. Man gab ihnen Kapseln mit 0,5 g Substanz, die man direkt in die Speiseröhre stopfte, oder führte die in 37⁰ warmem Wasser fein aufgeschlemmte Substanz mittels eines weithlumigen Katheters in den Magen ein. Bei einem Kaninchen war für kurze Zeit ein Nachlassen der Freßlust bemerkbar. Doch war es am nächsten Morgen wieder normal und vertrug fortgesetzte Gaben gut. 2 g Dulcin auf einmal gereicht störten das Wohlbefinden eines anderen Kaninchens vorübergehend und setzten die Temperatur von 38,5 auf 37,8⁰ herab, 1 g bewirkte einen sehr geringen Temperaturfall (von 38,8 auf 38,5). 2 g Dulcin entsprechen 400 g Zucker. Das sind also Dosen, die in Praxi niemals vorkommen. Ein drittes Kaninchen erhielt 7 Tage hintereinander je 1 g, ohne einen Schaden an seiner Gesundheit zu erleiden. Hunde von 20—15 kg Körpergewicht vertrugen 15 Tage hindurch je 2 g ohne wesentliche Störungen. Größere Dosen bewirkten Übelkeit. Nach 4 g brechen Hunde gewöhnlich, aber selbst nach einmaliger Verabreichung von 10 g war ein Tier am nächsten Tage völlig munter. Fortgesetzte größere Dosen (9 Tage hindurch je 2 g, dann täglich 4 g) vernichten jede Freßlust und bringen die Hunde sehr herunter. Doch erholten sie sich wieder schnell bei Abbrechung der Versuche. Subcutan vertragen Kaninchen je 0,0225 g, suspendiert in 37⁰ warmem Wasser an 6 aufeinanderfolgenden Tagen, intravenös 0,028 g ohne Schaden, ein Hund 0,0645 g intravenös desgl.

Fütterungsversuche an Hunden, welche 6 Monate hindurch fortgesetzt wurden, ergaben gleichfalls die Unschädlichkeit des Süßstoffes. Dasselbe gilt für Katzen in den für Menschen in Betracht kommenden Dosen. Es soll nicht verschwiegen werden, daß von manchen Forschern die Unschädlichkeit des Dulcins bestritten wurde. Nach G. Treupel⁵⁾ ist es wie alle Aminophenolderivate ein Blutgift, das im Organismus starke Methämoglobinbildung hervorruft. Diese Erscheinung beruht

¹⁾ J. Bellier, Ann. chim. anal. appl. 5, 333.

²⁾ A. Schneider, P. C. H. 34, 18; H. Thoms, Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 1893, 140; L. Spiegel u. S. Sabbath, B. 34, 1937.

³⁾ H. Hager, Pharm. Post 26, 233.

⁴⁾ J. Stahl, P. C. H. 34, 281; Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 1893, 141; A. Kossel, du Bois-Reymonds Archiv 1893, 389; H. Paschkis, Ther. Bl. 1893, Nr. 8; L. Wenghöffer, Apoth. Ztg. 9, 200; R. Kobert, Centrbl. f. innere Med. 1894, Nr. 16.

⁵⁾ Münch. med. Wochschr. 44, 12; Aldehoff, P. C. H. 35, 237.

auf Abspaltung von p-Aminophenol oder eines Derivates desselben. Sie ist unregelmäßig. Deshalb konnten verschiedene Forscher zu abweichenden Erfahrungen über die Giftigkeit des Süßstoffes kommen. Jedenfalls hat man Menschen bisher bis 1,5 g pro die geben können, ohne störende Nebenwirkungen auszulösen¹⁾.

6. Nachweis²⁾.

Zum Nachweis des Süßstoffes in Nahrungs- und Genußmitteln ist seine Isolierung erforderlich. Zum Ausschütteln nimmt man Äther oder besser Essigäther. Limonaden und Syrupe macht man alkalisch und schüttelt sie direkt aus. Durch das Alkali wird etwa vorhandenes Saccharin in der wäßrigen Lösung festgehalten. Fruchtsyrupe werden vor dem Alkalisieren mit Bleiessig und dann mit Natriumsulfat behandelt, Wein mit Quecksilbernitrat, von dem man 2 g zu 200 ccm neben etwas Ammoniak zugibt. Zu Bier fügt man 2—3 g Natriumphosphorwolframat und 10—20 Tropfen Schwefelsäure (auf 200 ccm), filtriert dann und übersättigt mit Ammoniak.

G. Morpurgo dampft die zu prüfende Flüssigkeit mit $\frac{1}{20}$ ihres Gewichts an Bleicarbonat zum dicken Brei ein, extrahiert diesen mit Alkohol, dampft ab und zieht den alkoholischen Rückstand mit Äther aus usw. Hat man nunmehr das Dulcin isoliert, so kann man es durch Schmelzpunkt, Geschmack und die angegebenen Reaktionen identifizieren. Besonders empfehlenswert ist die Jorissensche Reaktion mit Quecksilbernitrat oder die Belliersche mit Formaldehyd, weniger die mit Phenol und Schwefelsäure.

7. Anwendung.

Zum Unterschiede vom Saccharin kann Dulcin nicht in eine leichtlösliche Form gebracht werden. Direkt hergestellte Lösungen haben die Süßigkeit einer ca. 10 proz. Zuckerlösung. Ferner hat es den Nachteil, daß es sich beim Kochen der mit ihm hergestellten Nahrungsmittel zersetzt und an Süßkraft einbüßt. Im übrigen kann es zu allen Verwendungsarten wie Saccharin gebraucht werden. Die im Handel befindlichen Tabletten für Diabetiker enthielten 0,025 g Süßstoff, entsprechend 5 g Zucker. Als Verdünnungsmittel diente Mannit³⁾. Man hat zum gleichen Zweck auch Lävulose und Glycerin empfohlen⁴⁾. Auch nach einjährigem ständigen Gebrauch hat man bei Diabetikern keine nachteiligen Erscheinungen beobachtet⁵⁾. Als Geschmacks-

¹⁾ Conf. P. C. H. 34, 282.

²⁾ J. Bellier, Ann. chim. anal. appl. 5, 333; G. Morpurgo, Ch. Z. 1893, Rep. 135; M. Tortelli u. E. Piazza, Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- und Genußmitteln 20, 489; S. Camilla u. C. Pertusi, Giorn. Farm. Chim. 60, 385; C. 1911, II, 1269.

³⁾ A. Kossel, Pharm. Ztg. 33, 243.

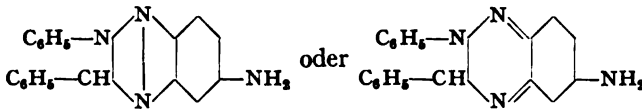
⁴⁾ H. Hager, Pharm. Post 26, 233.

⁵⁾ J. Sterling, P. C. H. 38, 57.

korrigens kann Dulcin zum Versäßen von Lebertran dienen. Man versetzt 100 g desselben mit 4 g einer 4 proz. alkoholischen Lösung. Den Geschmack einer Chininlösung vermag es nicht zu verdecken, besser den des Morphiums, z. B. in einer Mischung von 0,05 g Morphinchlorhydrat, 2,5 g Stärke und 0,05 g Dulcin.

III. Glucin.

Glucin, der dritte künstliche Süßstoff, welcher, wenn auch nur vorübergehend, im Handel war, ist ein Gemisch von Natriumsalzen von Di- und Trisulfosäuren des Aminodiphenyldihydrophentriazins¹⁾



Die ersten Angaben über den Süßstoff rühren von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin²⁾, die wissenschaftliche Erforschung von E. Nölting³⁾ und seinen Mitarbeitern her. Die Lösung des Süßstoffes zersetzt sich allmählich. Die Süßkraft ist nur 100 mal größer als die des Zuckers.

1. Darstellung.

In Ergänzung der schon gemachten Angaben sei die Darstellung³⁾ beschrieben, die die Phentriazinbase in großer Reinheit liefert. Man kocht 248,5 T. käufliches Chrysoidin-chlorhydrat mit 2000 T. Methylalkohol bis zur völligen Lösung, gibt dann ca. 115 T. Benzaldehyd (etwas mehr als die molekulare Menge) und ca. 100 T. konz. Salzsäure hinzu. Man kocht, bis die Farbe in schmutzig-braun umgeschlagen ist und tannierte Baumwolle nur unmerklich angefärbt wird. Dann gießt man die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser, filtriert nach 1 bis 2 Stunden vom ausgeschiedenen Harz ab, kocht das Filtrat mit Tierkohle, filtriert wieder und versetzt unter Eiskühlung sehr langsam mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Die Rohbase wird in viel überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eingetragen, die Lösung mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Das krystallisierte Sulfat wird aus verdünnt alkoholischer Lösung durch Ätheralkohol abgeschieden und direkt in angegebener Weise sulfuriert.

Die eventuell mit Ammoniak freigemachte und aus Alkohol umkrystallisierte Base bildet kleine Nadelchen, welche oberhalb 230° unscharf unter Zersetzung schmelzen, in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Benzol löslich sind und eine schwerlösliche, sehr beständige Diazoverbindung geben.

¹⁾ Siehe S. 640 und 646.

²⁾ D.R.P. 76 491, Kl. 12, 17. Oktober 1893; A.P. 536 524; E.P. 23 310 (1893); F.P. 234 521.

³⁾ E. Noelting u. F. Wegelin, B. 30, 2600.

2. Eigenschaften.

Der Süßstoff ist in Wasser leicht löslich. Die Lösungen nehmen bald eine braune Färbung an. Er gibt mit Salzsäure die freien Sulfonsäuren, welche im Wasser fast unlöslich, aber sehr hygroskopisch sind. Glucin läßt sich diazotieren und dann mit Amininen und Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln¹⁾. Der Geschmack ist von dem des Saccharins deutlich abweichend. Er entwickelt sich allmählich auf der Zunge und erinnert an den des Süßholzes. Ein schädigender Einfluß auf Verdauung, Herz und Nieren war selbst nach mehrwöchigem Gebrauch nicht zu erkennen²⁾. Es traten weder Kopfschmerzen noch Übelkeit, noch Erbrechen, weder Durchfälle noch Verstopfung ein. Der Urin blieb frei von Eiweiß und Zucker.

3. Analyse ³⁾.

Eine bestimmte Menge des Präparates wird in heißem destillierten Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Tierkohle möglichst entfärbt, sorgfältig filtriert und heiß mit schwach verdünnter Salzsäure gefällt. Die Sulfosäuren werden gut mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100—110° getrocknet. Die Bestimmung des Schwefels ergab in einer Probe einen Gehalt von 14,7 % Sulfonsäuren, während sich für Aminodiphenyldihydrophentriazindisulfonsäure 13,93, für Trisulfosäure 17,79 % berechnen. Zu demselben Resultat führt die Titration. Man löst die Sulfonsäuren in Alkalilauge, deren Überschuß man mit Oxalsäure zurücktitrierte.

¹⁾ Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin, D.R.P. 79425, Kl. 22, 23. Februar 1894, erloschen Juni 1897, E.P.; 3843 (1894); F.P. 234521 und 236511.

²⁾ C. A. Ewald, P. C. H. 36, 524.

³⁾ E. Noelting u. F. Wegelin, B. 30, 2598.

Autorenregister.

- Abderhalden, E. 96, 370, 429, 575, 576, 583, 595, 601, 605, 606, 607, 608, 620, 633, 635, 636, 637, 638, 673, 675, 676, 680.
Abelin, J. 313.
Abelmann, P. 186, 187, 198, 208.
Ach, Fr. 501.
Adducco, V. 51, 54, 805.
Administration der Minen von Buchweiler A.-G. 403.
Admyrault 24.
Ador, E. 365, 367.
Ahrens, F. 274, 753.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 347, 348, 351, 360, 389, 400, 484, 520, 524, 631, 640, 647, 648, 651, 654, 663, 664, 667, 827, 828.
Albrecht, K. 378.
Aldehoff 825.
Alékhine, A. 232, 426.
Alexander, E. 444.
Allard, G. 227.
Alsleben, P. 755.
Altar, S. 626.
Amato, D. 697.
Amoretti, V. 335.
Andersen, A. C. 601, 613, 620.
Anderson, R. 559, 564.
Anderson, Th. 481, 486, 487, 504.
Andreä, E. 467.
Andreasch, R. 727.
Angelico, F. 765.
Angerstein, St. 498.
Ankersmit, H. J. 533.
Ankersmit, J. S. 554.
Annaheim, J. 184.
Anrep, B. v. 10, 54.
Anschütz, R. 38, 304, 439, 688, 745.
Appenzeller, E. 482.
Appiani, G. 96, 580, 611.
Arand, K. 319, 340, 342.
Arbenz, C. 444.
Arends, G. 369, 417, 661.
Armstrong, E. F. 232, 244, 247, 251, 424, 425.
Arnaud 261, 265.
Arndt, A. 660.
Arnhold, M. 396.
Arppe, A. E. 151, 303, 304, 669, 678.
Artauld de Vevey, S. siehe Vevey, S. A. de.
Arzberger, H. 531, 556.
Asahina, Y. 213, 424.
Aschan, O. 658.
Ashworth, A. 775.
Askenasy, P. 141, 144.
Aston, B. C. 266.
Atlas, J. 265.
Aubergier 763.
Aubin, Ch. 307.
Auld, J. S. M. 797.
Aulich, P. 785.
Austin, P. C. 308.
Authenrieth, W. 704.
Auwers, K. 38, 192, 660.
Axhausen, W. 638.
Bachem, C. 302, 415, 658, 659, 683, 698, 753.
Backer, H. J. 704, 705.
Bacovescu, A. 540.
Badische Anilin- und Sodafabrik 346, 347, 348, 349, 350, 351, 354, 360, 362, 363, 579, 621, 710.
Baehr, R. 157, 171.

- Bäsecke, H. 270.
 Baeyer, A. 95, 199, 200, 210, 227,
 256, 318, 326, 337, 352, 380,
 571, 698, 699, 757.
 Bahrmann, R. 496.
 Bailey 43.
 Bain, A. 22.
 Balard 469.
 Ballard, P. 417.
 Bally, O. 450.
 Baltzer, A. 424.
 Baltzer, O. 530.
 Bamberger, E. 78, 155, 176, 320,
 485, 544, 547, 557, 660, 661.
 Bankiewicz, Z. 499.
 Banse, G. 729, 730.
 Bantlin, A. 159.
 Barbier, H. 775.
 Barche, G. 598.
 Bardeleben, K. v. 10.
 Barge, R. 56, 390, 705, 772, 773,
 774, 777, 781, 794, 795, 803.
 Barger, A. 676.
 Barger, G. 465, 619.
 Bartells, E. J. 438.
 Barth, G. 762.
 Barth, L. 284, 286, 374, 378, 765.
 Bartolletti 8.
 Baruch, J. 453.
 Basler, A. 150.
 Basler chemische Fabrik 321, 351,
 352, 359, 360, 783.
 Basler chemische Fabrik Bind-
 schedler 362, 785.
 Battandier 539.
 Bau, A. 231.
 Baubigny, H. 758.
 Bauer, A. 207, 508.
 Bauer, H. 545.
 Bauer, K. 175, 383.
 Bauer, R. 390, 670.
 Bauer, W. 822, 823.
 Baum, Fr. 160, 270, 271, 658.
 Baumann 402.
 Baumann, E. 38, 415.
 Baumert, G. 538.
 Baumert, M. 283.
 Baup, S. 239, 304.
 Baur, A. 178, 771.
 Bayley, W. S. 712.
 Beaunis 47.
 Beck, P. 534.
 Becker, C. Th. 18, 37, 43, 44.
 Becker, P. 516, 667.
 Beckett, G. H. 486.
 Beckmann, E. 292, 294, 295, 756.
 Beckurts, H. 305, 536, 560.
 Bedall, C. 507.
 Beensch, L. 246, 248, 250.
 Béhal, A. 269, 271, 398, 518, 756.
 Behla, G. 306.
 Behr-Bregowski, L. 497.
 Behrend, R. 144.
 Beilstein, F. 2, 4, 38, 143, 162,
 163, 167, 171, 172, 176, 179, 181,
 214, 231, 232, 334, 338, 430, 486,
 487, 534, 535, 641, 657, 659, 664,
 763.
 Beitter, A. 537.
 Bellenot, G. 443.
 Bellier, J. 791, 823, 825, 826.
 Belloni, C. 593.
 Belloni, E. 701.
 Belohoubek, A. 195.
 Benary, E. 544.
 Benckiser, Th. 167, 758.
 Benda, L. 391.
 Benedikt, R. 288.
 Bengis, R. 604.
 Bentley, W. H. 337, 338, 352, 353,
 355, 356, 357, 358, 359, 363,
 364.
 Berend, L. 538.
 Bergell, P. 673, 674.
 Bergmann, Ed. 520, 525, 529, 530.
 Bergmann, M. 620.
 Bergstrand, C. E. 496.
 Berlé, F. 569, 759.
 Berlinerblau, J. 4, 9, 691, 692,
 747, 820, 821, 824.
 Bernays 253, 763.
 Bernheim, R. 704.
 Bernin 518.
 Bernthsen, A. 332, 533, 550, 745.

Bertagnini, C. 181, 182, 191, 259,
385, 386, 489, 496, 671, 754.
Berthelot, M. 130, 132, 135, 201,
247, 422, 423, 426, 427, 441, 752.
Bertolo, P. 797.
Bertoni, G. 411, 412.
Bertrand, G. 212, 223, 226, 229,
230, 424.
Berzelius, J. J. 333.
Bethmann, F. 339, 341.
Bette, A. 251.
Bevan, E. J. 211.
Beward, I. 141, 142, 565, 566.
Beyer, C. 166.
Beyer, H. 18.
Beysen, C. 174.
Bianchi, A. 810.
Bianchi, G. 683.
Bibus, B. 445.
Biedermann, R. 375, 621.
Bigot, A. 198, 395.
Billig, G. 349.
Biltz, A. 688.
Biltz, H. 383, 700.
Biltz, W. 234.
Biscaro, G. 701.
Bischler, A. 476, 522, 783.
Bischoff, C. A. 307, 462, 477, 544,
725.
Bistrzycki, A. 317, 355, 368, 377.
Bittner, J. C. 154, 163, 164.
Bizio, G. 760.
Blackshear, C. C. 390, 803.
Blaise, E. E. 197.
Blank, P. 633, 634.
Blank, R. 438.
Blankenhorn, E. 748.
Blanksma, J. J. 179, 180, 183, 214.
Blas, Ch. 259, 260.
Blau, F. 281, 503.
Blau, H. 260.
Bloor, W. R. 808, 810.
Blumenfeld, S. 289, 325.
Blumenthal, H. 576, 613.
Blyth, J. 145.
Bodewig, J. 549.
Bödeker, d. J., J. 496.

Bödeker, K. 538.
Boehm, R. 284, 535, 539, 541.
Boehringer, R. 558.
Boehringer & Söhne, C. F. 336,
374, 468, 501, 513, 624, 757.
Börnstein, E. 808, 809.
Böttger, R. 180.
Böttinger, C. 760.
Bogdahn, Fr. 733.
Bogert, M. T. 533.
Bolley, P. A. 260.
Bonamartini, G. 809.
Bond, P. A. 719, 720.
Bondi, S. 372, 670.
Boorsma, S. E. 261.
Boorsma, W. G. 540, 763.
Bornstein, C. 805.
Borodine, A. 130, 665.
Borroughs, Wellcome & Co. 788.
Borsche, G. 130, 131.
Borsche, W. 38.
Bossel, F. 364, 365.
Boßhard, E. 94, 580, 595, 611.
Bouchardat, A. 130.
Bouchardat, G. 209, 213, 225, 241,
421, 422, 424, 425, 442, 540.
Boucher, C. 809, 810.
Bougeault, J. 175, 227.
Bouis, J. 418, 753.
Boungne, F. de 809, 810.
Bouquet 417, 419.
Bourcet, P. 257.
Bourdier, L. 258, 261.
Bourgoin, E. 132.
Bourguignon, A. 395.
Bourquelot, E. 227, 231, 233, 246,
247, 248, 251, 258, 261, 264.
Boussignault, J. 225.
Boutmy, H. 414.
Bouveault, L. 146, 208, 335.
Bowry, J. J. 266.
Bracket, R. N. 711, 716, 784, 793,
794, 800.
Braconnot, H. 220, 253, 283.
Bradshaw, H. 728, 786, 793, 795.
Brande, Fr. 540.
Brasch, R. 156.

- Brauchbar, M. 427.
 Braun, A. 475.
 Braun, C. 570.
 Braun, J. v. 564, 607.
 Brauns, F. 380.
 Brazier, J. S. 428, 753.
 Bredt, J. 462, 760.
 Breteau, P. 262.
 Breunlin, E. 466.
 Brévans, J. de 810.
 Brewster, J. F. 615, 616.
 Bridel, M. 246, 247, 248, 251.
 Brieger, L. 564.
 Brix, R. 678.
 Brochet, A. 755.
 Broesicke, G. 10.
 Bromberg, O. 215, 340, 341.
 Brosky, S. 476.
 Bruck, W. 177.
 Brücke, E. 50.
 Brühl, J. W. 484, 560, 592.
 Bruger, P. 765.
 Brune, R. 570.
 Brunel, L. 188, 199, 757.
 Brunner, A. 634, 637, 672, 680.
 Bruylants 805.
 Bruyn, C. A. Lobry de 221, 224,
 241, 292.
 Buchka, K. 334, 727.
 Buchner 558.
 Buchner, E. 370.
 Buchner jun. 303.
 Buchner, L. A. 256.
 Buckton, G. B. 569, 723.
 Büchner, Ph. 304.
 Bülow, C. 339, 342, 378, 482,
 666, 738.
 Bürgin, J. 191, 753.
 Büttner, G. 563.
 Bulitsch, P. 463.
 Bunsen, R. 391.
 Burcker, E. 333.
 Burckhardt, R. 337.
 Burg, O. 287, 288.
 Burkard 805.
 Burkard, E. 376.
 Burney, W. 719.
 Burton, W. M. 794, 806.
 Busch, M. 520, 525, 529, 530, 531,
 532.
 Bussy 753.
 Bussy, A. B. 302.
 Butlerow, A. 8, 50, 56, 129, 133, 134.
 Buttlar, R. v. 269.
 Cahn, E. 727.
 Cahours, A. 417, 444, 537, 566,
 751, 754.
 Caldwell, K. S. 790.
 Camerer 42, 44.
 Camilla, S. 810, 826.
 Camps, R. 504, 660.
 Cannizzaro, S. 191.
 Cannone, G. 311.
 Cap 369.
 Capitaine, H. 192, 399.
 Carius, L. 211, 212, 227, 419,
 421, 743.
 Carl, H. 577, 596, 602.
 Carlinfanti, E. 810.
 Carlson, C. E. 391.
 Caro, H. 38, 482.
 Caro, N. 727.
 Carr, Fr. H. 539.
 Carraa, G. 258.
 Cassella, L. & Co. 284, 653, 654.
 Casselmann, A. 257.
 Cassirer, R. 37.
 Cattadori, F. 678.
 Cazeneuve, P. 172, 262, 385, 475.
 Cech, C. O. 38.
 Cederberg, H. 261.
 Ceresole, M. 401.
 Chabrié, C. 94.
 Chancel, G. 142, 436, 475, 662, 663.
 Chapman, E. T. 412.
 Chapoteaut, P. 258.
 Charante, J. Moll van 244.
 Charon, E. 186, 197, 744, 751.
 Chattaway, Fr. D. 718, 797.
 Chautard 764.
 Chemische Fabrik auf Aktien
 (vorm. E. Schering) 312, 376,
 428, 429, 459, 460, 478, 629, 658.

Chemische Fabrik F. v. Heyden Nachf. 38, 277, 283, 368, 376, 403, 434, 435, 442, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 467, 511, 773, 775, 776, 778, 782, 788, 789, 821, 823.

Chemische Fabrik Franz Fritzsche & Co. 277.

Chemische Fabrik Gedeon Richter 659.

Chemische Fabrik Griesheim 178, 181.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron 654.

Chemische Fabrik Ladenburg G. m. b. H. 490.

Chemische Fabrik Rhenania, A.-G. 136.

Chemische Fabrik Salbke-Westerhüsen 775, siehe Saccharin-, fabrik A.-G. vorm. Fahlberg List & Co.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. 662, 787.

Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack 367, 720, 728.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co. 777, 789.

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk 698.

Chevreur, M. 22.

Chevrottier, J. 697.

Chininfabrik Zimmer & Co., siehe Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co.

Choay, E. 271, 518.

Ciamician, G. 336, 400, 674, 728.

Claasen, E. 258.

Claessens, F. 421.

Claesson, P. 772, 773.

Claisen, L. 166, 190, 295, 333, 664, 667, 669, 755.

Clapp, S. H. 604.

Clar, K. 366, 367.

Clarke, Th. 473.

Classen, A. 380.

Claus, Ad. 151, 162, 167, 174, 307, 308, 335, 337, 386, 387, 513, 538, 549, 563, 564, 644, 645, 660, 746.

Claus, C. 723.

Claus, W. H. 489.

Clermont, Ph. de 747.

Clève, P. T. 169, 334.

Cloëy, S. 393, 659.

Coale, R. D. 719.

Coates, C. E. 718, 795.

Cobb, Ph. H. 795, 800.

Cobenzl, A. 507, 627, 629, 645.

Cobliner, J. 272, 283.

Cohn, G. 9, 41, 56, 74, 78, 97, 149, 150, 151, 152, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 162, 163, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 175, 176, 178, 179, 182, 184, 204, 270, 277, 278, 279, 280, 282, 283, 293, 294, 295, 296, 297, 303, 306, 307, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 374, 375, 376, 377, 380, 381, 385, 386, 387, 389, 390, 400, 402, 403, 417, 450, 451, 452, 475, 476, 477, 482, 484, 492, 493, 494, 495, 499, 502, 509, 517, 518, 520, 521, 522, 524, 527, 545, 608, 611, 625, 631, 642, 645, 646, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 662, 665, 666, 667, 668, 670, 676, 677, 679, 685, 689, 690, 692, 693, 695, 696, 697, 699, 704, 705, 727, 728, 729, 732, 735, 746, 747, 748, 749, 751, 755, 824.

Cohn, P. 476, 487.

Cohn, R. 611.

Cole, S. W. 606, 607.

Colley, A. 243, 424.

Collin, A. 151.

Colman, J. 323, 341, 474, 477, 532, 742.

Colson, A. 191, 205, 211, 228, 393, 426, 477.

Comanducci, E. 515, 810.

Combes 97.

- Combes, A. 196.
 Conen, J. 440.
 Conrad, M. 55, 307, 505, 508, 665,
 683, 701, 753.
 Cook, A. N. 160, 168.
 Cooksey, J. 339, 340.
 Corin, J. 44.
 Cornelius, H. 279, 377.
 Cosack, J. 689.
 Couerbe, J. P. 538.
 Counciler, C. 215.
 Courant, E. 448.
 Crafts, J. M. 317, 343, 367.
 Crasso, G. L. 304, 438, 440.
 Crato, E. 789, 807.
 Cremer, M. 254.
 Crépieux, P. 659.
 Groß, C. F. 211.
 Cunningham, A. V. 437.
 Curtiß, R. S. 438.
 Curtius, Th. 475, 584, 607, 658,
 663, 732, 737.
 Custer, E. 683, 688.
 Cutolo, A. 312.
 Czaplicki, S. 383.
 Czimatis, L. 567.

 Dahl, F. 190.
 Daimler, C. 496.
 Damköhler, H. 416.
 Darmstädter, L. 172.
 Darzens, G. 388.
 Daube, A. 340.
 Davidson, W. B. 546.
 Davis, F. 540.
 Davis, L. S. 538.
 Davy, E. 292.
 Debus, H. 436, 745.
 Dechamps 538.
 Decker, H. 55, 506, 516, 542, 545,
 548, 549, 667, 673.
 Défournel, H. 697, 708, 709, 791,
 792, 808.
 Defren, G. 727.
 Degener, P. 279.
 Deichler, Chr. 326.
 Deiters 14.

 Dekkers, P. J. 195.
 Delaire & Schäffer 819.
 Delalande 381.
 Delalande, Z. 463.
 Delbrück, K. 744.
 Delffs 265.
 Delisle, A. 785.
 Delle, E. 809.
 Demjanoff, N. 195.
 Demole, E. 133, 135, 138, 144.
 Denaro, A. 765.
 Dengler, O. 573.
 Dennhardt 824.
 Dennstedt, M. 728.
 Denzel, J. 129.
 Descudé, M. 421.
 Dessaignes, V. 657, 764.
 Deussen, E. 218.
 De Varda, G. 413, 428, 683, 684.
 Diamant, J. 285.
 Dieckmann, W. 433.
 Diels, O. 188, 190, 202, 203, 291,
 441, 698.
 Dieterich, K. 258, 765.
 Dilthey, A. 665, 699, 700, 701, 750.
 Dimroth, O. 732.
 Discalzo, G. 419.
 Ditmar, R. 426, 744.
 Dittler, E. 492.
 Döbner, O. 505, 629.
 Dohme, A. R. L. 779, 794, 795,
 798.
 Dokkum, L. 434.
 Dorp, W. A. van 579, 608, 800.
 Doughty, H. W. 310, 751.
 Douglas, P. 728.
 Dressel, O. 436, 707.
 Drießen Mareeuv, W. P. H. van
 den 809.
 Dronke, F. 255, 256.
 Dubiniewicz, W. 208, 220.
 Dubois 388.
 Dubrunfant, A. P. 8.
 Düll, G. 231.
 Dünhaupt, Fr. 760.
 Duflos 252.
 Duisberg, C. 476, 642, 720, 746.

- Dumas, J. 178, 301, 302, 418,
 657, 683.,
 Dunlap, Fr. L. 699.
 Dunstan, W. R. 534, 539, 765.
 Duppa, B. F. 97, 430, 431, 432.
 Duttenhöfer, A. 569, 571.
 Duvillier, E. 560, 595.
 Duyk 810.
 Dybowski, J. 537.

Easterfield, Th. H. 266, 344.
 Ebelmen 417, 419.
 Eberhardt, P. 491.
 Ebert, G. 381.
 Eck, P. N. van 790.
 Eckenroth, H. 716, 717, 718, 801,
 802.
 Edgeworth 10, 53.
 Egerer, G. 348, 349.
 Egerer, W. 438.
 Egoroff, E. 613.
 Ehrlich, F. 94, 96, 193, 270, 580.
 594, 595, 597, 598, 791.
 Eibner, A. 341.
 Eichengrün, A. 97, 293.
 Eichler, E. 144.
 Eigel, G. 381.
 Eijkman, J. F. 258, 265, 269,
 399, 539, 765.
 Einhorn, A. 55, 97, 131, 217,
 272, 283, 293, 430, 458, 459,
 481, 509, 510, 541, 609, 630,
 754.
 Ekenstein, W. A. van 214, 221,
 224.
 Ekstrand, A. G. 163, 181.
 Elbs, K. 159, 323, 343.
 Elkan, Th. 297, 311.
 Ellenberger, E. 182.
 Ellinger, A. 96, 578, 606.
 Endemann 204.
 Engel 94.
 Engel, R. 578, 580.
 Engelhardt 369, 462, 465, 770.
 Engelmann, Fr. 503, 627.
 Engi, G. 174, 308.
 Engler, C. 508, 755.

 Ephraim, J. 341.
 Epstein, W. 627.
 Erdmann, E. 190, 192, 677.
 Erdmann, H. 145, 168, 169, 271,
 282, 297, 388, 443, 452, 462, 463,
 661.
 Erdmann, O. L. 256, 288, 469.
 Erlenmeyer E. 370, 596, 602, 603,
 624.
 Erlenmeyer jun., E. 333, 578, 612.
 Erler, M. 307, 308.
 Ernert, P. 446.
 Ernst, Fr. 450.
 Ernst, H. W. 294, 687.
 Erwig, E. 97, 425.
 Eschweiler, W. 590.
 Esperandieu, G. 283.
 Etard, A. 537, 663.
 Ettling, C. 270.
 Ewald, C. A. 828.
 Eykman, J. F. siehe Eijkman.

Fabian, Chr. 418.
 Fabriques de produits chimiques
 de Thann et de Mulhouse 771,
 772.
 Fahlberg, C. 9, 56, 390, 511, 702,
 705, 707, 708, 709, 716, 768, 770,
 771, 773, 775, 776, 777, 778,
 780, 781, 782, 789, 791, 792,
 793, 794, 795, 796, 800, 803, 805,
 806, 812.
 Fahlberg, List & Co. 788, 789,
 790, 817.
 Fahlberg Saccharin Co. 819.
 Fahrenhorst, J. 416.
 Fairbank, S. 762.
 Falkenberg, H. 367.
 Faltis, F. 355.
 Farbenfabriken vorm. Friedrich
 Bayer & Co. 270, 302, 303, 419,
 422, 429, 430, 431, 445, 448,
 456, 457, 461, 465, 468, 495,
 512, 515, 660, 696, 697, 699,
 779, 781, 783, 788, 789, 794, 795.
 Farbwerke vorm. Meister, Lucius
 & Brüning 94, 146, 278, 321,
 53*

- 646, 755, 774, 785, 789.
 Farkás, M. 291.
 Faucher, L. 414.
 Fauconnier, Ad. 136, 422.
 Fay, I. W. 226, 239.
 Fayolle 810.
 Fehling, H. v. 2, 97, 125, 128,
 129, 138, 185, 186, 188, 263,
 271, 288, 292, 300, 301, 303,
 304, 305, 306, 333, 369, 371,
 378, 396, 411, 412, 413, 414,
 418, 419, 430, 436, 438, 443,
 463, 466, 475, 477, 478, 486,
 487, 503, 506, 511, 514, 515,
 591, 641, 658, 662, 700, 701,
 723, 727, 728, 753, 754, 757.
 Feibelmann, R. 217.
 Feigl, J. 674.
 Feinstein, B. 173.
 Feist, Fr. 265, 755.
 Fels, B. 342.
 Felser, H. 96, 615, 616.
 Feneulle 266.
 Fenton, J. H. 189.
 Fernau, A. 807.
 Ferrari, P. 54.
 Fiala, Fr. 399.
 Fichtenholz, A. 261.
 Fichter, Fr. 176, 558.
 Ficke, A. 18.
 Fierz, H. E. 274, 275.
 Filehne, W. 518.
 Fileti, M. 335.
 Filippo, J. D. 538. *
 Fiquet 382.
 Fischer, C. 756.
 Fischer, E. 2, 8, 9, 10, 55, 94,
 95, 96, 198, 209, 210, 211, 214,
 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221,
 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228,
 229, 231, 232, 234, 235, 236, 237,
 238, 239, 241, 242, 243, 244, 245,
 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252,
 254, 260, 289, 368, 379, 380, 382,
 396, 397, 398, 402, 424, 425, 432,
 441, 449, 450, 467, 489, 501, 532,
 583, 584, 593, 594, 603, 604, 612, 613, 620, 621, 637, 638, 675, 676, 701, 744,
 Fischer, Eug.
 Fischer, F.
 Fischer, H. 2
 Fischer, H.
 Fischer, M.
 Fischer, O.
 Fischer, P.
 Fischer, Ph.
 Fischer, R.
 Fittig, R. 13
 365, 381,
 Flamand, Cl.
 Flatau, E.
 Flatow, L. 3
 Flavitzky, F.
 Fleischer, K.
 Fleißner, F.
 Flint, E. R.
 Flückiger, F.
 Fodor, A. 6
 Förster, M.
 Fokin, S. 23
 Fontana, A.
 Formenti, C.
 Forster, M. 6
 527, 528,
 Forte, O. 31
 Fosseck, W.
 Foth, G. 16
 Fourneau, F.
 454, 455,
 618, 675.
 Fournier, H.
 Fownes, G.
 Fränkel, K.
 Fränkel, S. 2
 624, 645.
 Fragner, K.

Franchimont, A. P. N. 144, 260,
688, 704.
Frank, F. 202, 396.
Franke, M. 484, 547.
Frankforter, G. B. 535, 431, 432,
473, 498, 760.
Frankland, E. 97, 129, 392, 417,
419, 430.
Frankl-Hochwart, L. v. 10, 14.
Fraude, G. 352, 537.
Freer, P. C. 657.
Frentzel, J. 50.
Frerichs, Fr. Th. 227.
Fresenius, R. 371.
Freudenberg, K. 260, 379, 383,
449, 450, 671.
Freund, A. 223.
Freund, M. 139, 342, 364, 476,
488, 534, 539.
Frey, E. 387.
Frey, O. 382.
Frey, M. v. 21.
Freyß, G. 156.
Fricke, A. 729.
Fridolin 379.
Friedel, C. 131, 317, 343, 592, 752.
Friedl, A. 357, 358, 359, 363, 364.
Friedländer, E. 477.
Friedländer, L. 593.
Friedländer, P. 153, 155, 289, 297,
318, 325, 326, 603.
Frische, P. 172.
Fritsch, P. 139, 445, 516, 795,
799.
Fritzsche 154.
Fritzsche, Fr., & Co. 453.
Fritzsche, J. 156, 537.
Fritzsche, P. 166, 310.
Fröhlich 430.
Fröhlich, J. 176.
Fromm, E. 704.
Frühling, J. 726.
Fuchs, G. 657, 664.
Fürth, O. v. 278.
Fulda, H. L. 294, 364, 367.
Fuller, G. P. 800.

Fussenegger, E. 514.
Gabriel, S. 293, 307, 311, 316,
318, 323, 332, 339, 340, 341, 342,
364, 434, 473, 474, 477, 479, 497,
532, 577, 610, 677, 742.
Gadamer, J. 259, 260, 483, 544.
Gadomska, S. 545.
Galien 22.
Gallinek, A. 448.
Gams, A. 479.
Gans, E. 805.
Ganßer, E. 501, 592, 608, 610.
Gantter, F. 808.
Gardner jun., H. D. 337, 338, 352,
353, 355.
Garelli, F. 729.
Garreau 761.
Garrigues, S. 764.
Gattermann, L. 50, 55, 277, 278,
280, 284, 387, 783, 784, 785.
Gauhe, E. 153.
Gautier, A. 483, 534, 538, 657, 725,
759.
Gautier, H. 485, 755.
Gay-Lussac 722.
Gebhard, F. 365.
Gehring, G. 138, 171, 428, 666.
Geiger, Ph. L. 661, 762.
Geiger, W. 592, 612.
Geigy, Joh. Rud., & Co. 356, 357.
Geisenheimer, H. 688.
Geißler, E. 264.
Gélis, A. 234.
Georgievics, G. 645.
Gerard, A. 186.
Gerhardt, C. 463, 506, 659, 699.
Gericke, H. 750.
Gerlach, F. 601.
Gerland, C. 340.
Gerland, B. W. 165, 621.
Gerngroß, O. 460, 461, 497, 506,
638.
Gernsheim, A. 754.
Gerok, J. E. 254.
Geromont, Fr. 195.

- Gesellschaft für chemische Industrie 175, 321, 322, 347, 431, 482, 784.
 Geuther, A. 129, 758.
 Gfeller, E. 310.
 Giacosa, P. 310, 312.
 Giesecke, M. 629.
 Giesel, F. 248, 261, 619.
 Gieseler, E. 676.
 Gintl, W. H. 188, 393.
 Ginzberg, A. 422.
 Girard, A. 172, 227, 247.
 Givaudan, L. 772, 773.
 Glahn, W. 177, 570.
 Glaßner, Fr. 366.
 Gley, E. 45, 60.
 Glücksmann, C. 334, 807.
 Glud, W. 636, 680.
 Gmelin, E. 39, 292.
 Gobley 272.
 Godefroy, L. 204.
 Göddertz, A. 619, 672, 675.
 Göldner, M. 536.
 Gößmann, A. 480.
 Goldmann, M. 482, 621, 642, 643, 674, 730.
 Goldscheider, A. 20, 22.
 Goldschmidt, H. 97, 293, 294, 295, 519, 524, 526, 646, 687.
 Goldschmiedt, G. 324, 479.
 Goldstein 157.
 Gollmann, R. 698.
 Gorter, K. 257, 262, 463.
 Gortschkow 16.
 Gorup-Besanez, E. F. v. 149, 670.
 Goßleth, G. 428, 753.
 Gotthelf, A. H. 533.
 Gottlieb, J. 339, 340.
 Gottsche, O. 342.
 Gowers, W. R. 15.
 Grabowski, G. 733.
 Grabowsky, N. 195.
 Graebe, C. 38, 256, 307, 309, 320, 323, 324, 325, 332, 333, 343, 348, 350, 351, 354, 364, 365, 367, 383, 387, 751.
 Graffenried, A. v. 312.
 Graham, Th. 20, 74.
 Grande, E. 327.
 Grandval, A. 539.
 Grasset, J. 17.
 Gray, G. W. 714.
 Green, A. G. 151, 152, 195.
 Greenish, H. G. 264.
 Gresly, J. 323.
 Grieb, P. 2, 9, 153, 158, 161, 162, 164, 165, 171, 172, 173, 181, 273, 390, 400, 452, 475, 476, 481, 489, 499, 500, 502, 532, 541, 545, 562, 564, 621, 622, 623, 624, 630, 631, 642, 643, 644, 663, 699, 731, 733, 734, 735, 736, 737, 738.
 Griebmayer 537.
 Grignard, V. 198.
 Grimaux, E. 145, 211, 701.
 Grischkewitsch-Trochimowski, E. 211.
 Grohmann 439.
 Groneberg, M. 732.
 Grose, M. R. 678.
 Groves, C. E. 280.
 Grünhagen, W. A. 46.
 Grüning, W. 538.
 Grünthal, E. 324, 345, 348.
 Grützner, R. 293.
 Grunewald, E. 345.
 Guareschi, I. 504, 679.
 Gucci, P. 340.
 Guckelberger, G. 723.
 Guérin-Varry 465, 466.
 Günther, H. 340.
 Günther, M. 573.
 Günzel, E. 535.
 Guggenheim, M. 429.
 Gulewitsch, W. 577, 598, 620.
 Gundelach, C. 671.
 Gundermann, K. 497.
 Gustavson, G. 128, 196.
 Guthrie, F. 139, 411, 419.
 Guthrie, T. 338.
 Gutknecht, H. 579.
 Gutmann, G. 490.
 Guyot, A. 316, 317, 329, 330, 360, 362.

Gysegem, J. van 186, 393, 755.

Haarmann, W. 253.

Haas, K. 305, 679.

Haas, P. 367.

Haber, F. 160, 295, 729.

Haberkant, W. 180.

Habermann, J. 273, 399, 611, 762.

Hämäläinen, J. 249.

Haenig, D. P. 42.

Haeußermann, C. 125.

Hagenbach, R. 580.

Hager, H. 134, 200, 270, 272, 278,

301, 305, 369, 370, 371, 373, 375,

380, 382, 387, 388, 389, 445, 447,

448, 456, 457, 463, 478, 517, 518,

519, 660, 663, 670, 684, 754, 755,

823, 825, 826.

Hahn, P. 14.

Hairs, E. 264.

Halberstadt, W. 174.

Hale, W. J. 286.

Hall, L. B. 719.

Halle, O. 318.

Haller 22.

Haller, A. 316, 317, 329, 330, 360,

361, 362, 432, 537.

Halsey, J. T. 578, 604.

Hamburger, S. 255.

Hammarsten, O. 334, 372, 670.

Hamonet, J. L. 196, 197, 394, 421.

Hannon 536.

Hanriot 413.

Hanriot, M. 395, 398.

Hantschke, G. 533.

Hantzsch, A. 97, 313, 316, 371,

372, 457, 459, 466, 502, 504,

545, 546, 554, 627, 628, 758, 790.

Harman 819.

Harpe 171.

Harper, C. A. 339.

Harries, C. 203, 699.

Harrop, D. 350, 358, 363.

Harrow, G. 307, 489, 499, 500, 532,

630, 631.

Hart, E. 711, 714.

Hartmann, C. 277.

Hartmann, O. 274.

Hartsen, F. A. 224, 537.

Hart-Smith, J. 315.

Hasterlik, A. 809.

Hausmann, U. 761.

Havas, E. 554.

Haworth, E. 197.

Hayes, C. W. 711, 793, 794, 795,

803.

Hazewinkel, J. J. 259.

Hazura, K. 288.

Hecht, O. 746, 749.

Heckel, 264.

Heckel, Ed. 537.

Hefelmann, R. 283, 789, 790, 807.

Heffter, A. 97, 234, 398, 539.

Heijningen, van 514.

Heilmann, E. 341.

Heilpern, H. 155.

Heine, E. 152.

Heine & Co. 187.

Heintz, W. 2, 190, 431, 432, 478,

590, 611, 657, 658, 665, 667, 674.

Held, A. 432.

Heldt, W. 371, 379, 463.

Helferich, B. 249, 250.

Hell, C. 125, 429, 441, 466, 600,

674.

Heller, G. 317, 318, 320, 321, 322,

323, 324, 326, 345, 346, 347, 348,

677, 822, 823.

Hemmelmayr, F. v. 264, 265, 273.

Henderson, W. E. 714.

Hendeß, H. 341.

Henle, J. 23.

Henning, G. F. 273, 283.

Henninger 279.

Henrichsen, W. 550.

Henriques, R. 178, 179.

Henry 369.

Henry, Ch. 47.

Henry, L. 2, 9, 128, 129, 130,

131, 132, 133, 134, 136, 137, 138,

141, 142, 143, 144, 187, 194, 195,

197, 199, 201, 202, 301, 395, 398,

- 412, 413, 414, 420, 421, 428, 431,
432, 437, 441, 659, 665, 720, 724,
725, 726.
- Henry, T. A. 765.
- Hentschel, W. 658.
- Herborn, H. 216.
- Hérissey, H. 231, 246, 258, 264.
- Herlitzka, A. 23, 59.
- Hermann, P. 56.
- Herold, V. 400, 755.
- Herrara 260.
- Herre, E. 175.
- Herrmann, F. 433, 450, 757.
- Herrmann, L. 10, 45.
- Hertz, J. 221.
- Herzberg, M. 293.
- Herzfeld, A. 219, 230, 426, 808, 809.
- Herzfeld, E. 448.
- Herzfeld, H. 270, 381.
- Herzig, J. 255, 380, 626.
- Herzog, R. O. 18, 37, 43, 44, 768.
- Heß, Fr. 733.
- Heß, H. 291.
- Hesse, O. 2, 9, 224, 230, 239, 273,
280, 281, 288, 376, 379, 400, 431,
450, 463, 485, 486, 487, 514, 515,
516, 534, 535, 536, 537, 538, 539,
558, 559, 645, 761, 762, 763, 764,
765, 766.
- Heurck, H. van 805.
- Heyden Chemical Works 819.
- Heyl, G. 263, 536.
- Heymans, G. 43, 51.
- Hildebrandt, H. 369, 374, 660.
- Hilger 227.
- Hilger, A. 540, 810.
- Hill, H. B. 444.
- Himmelschein, A. 289.
- Hinsberg, O. 289, 476, 498, 499,
660, 676.
- Hinterberger 727, 746.
- Hirsch, P. 635, 637, 638.
- Hirsch, R. 164, 374.
- Hirschberger, J. 222, 237, 238.
- Hitzemann, C. 225.
- Hlasiwetz, H. 159, 175, 177, 261,
263, 264, 265, 273, 279, 281, 284,
288, 289, 310, 378, 381, 382, 399,
451, 611, 764.
- Hlavnička, O. J. 515.
- Hock, K. 683.
- Hodgkinson, W. R. 508.
- Höber, R. 37, 43, 60.
- Höhn, H. 259, 263.
- Hoehnel, M. 216, 262.
- Höland, R. 132, 213.
- Hölzer, A. 369.
- Hönig, M. 233, 234.
- Hoenigschmid, J. 46, 47.
- Höring, P. 160, 270, 271, 658.
- Hörlin, J. 385.
- Hörmann, O. 215, 256.
- Hoesch, K. 377.
- Hoebli, H. 604.
- Hofacker, E. 432.
- Hoff, E. 176.
- Hoffa, E. 607.
- Hoffmann, C. 371.
- Hoffmann, Ed. 285.
- Hoffmann-La Roche, F., & Co.
181, 387, 463, 670.
- Hofmann, A. W. 38, 145, 151, 154,
400, 422, 476, 477, 480, 484, 491,
492, 495, 541, 543, 544, 545, 566,
665, 723, 729, 745, 746, 748,
751, 759.
- Hofmann, G. 281, 530.
- Hofmann, K. 341.
- Hofmann, K. A. 479.
- Hofmann, W. 412.
- Holleman, M. 707.
- Hollis, F. S. 714.
- Holm, F. H. 608.
- Holst, A. 487.
- Homann, Fr. W. 423, 425.
- Homeyer, v. 175.
- Hoogewerff, S. 579, 608, 800.
- Hooker, S. C. 808.
- Hooper 53.
- Hopfgartner, K. 539.
- Hopkins, F. G. 606, 607.
- Hoppe, J. 688.
- Hornbostel, E. v. 97, 457.
- Horsfall, L. H. 287.

Houben, J. 292.
Houdas 224, 262.
Howard, C. C. 310, 452, 624, 695.
Hoyer, H. 516.
Huber, O. 683.
Hübner, H. 161, 162, 167, 173,
374, 498, 548, 621, 713.
Hübschmann, Fr. 534.
Hüfner, G. 595, 670.
Hültenschmidt, A. 609.
Hütz, H. 481.
Hugershoff, A. 748.
Humboldt, A. v. 21.
Husemann, A. 259, 436, 531, 560,
763.
Hussong, L. 607.

Idzkowska, M. 55, 153.
Iglar, P. 334.
Ihle, R. 375.
Iles, M. W. 806.
Ilosvay 751.
Ingle, H. 205.
Irish, P. H. 334.

Jackson, H. 189.
Jackson, L. L. 444.
Jackson, S. A. 776.
Jacobs, W. A. 96, 243, 612, 613,
617.
Jacobsen, O. 386.
Jacobson, P. 38, 39, 746.
Jacoby, R. 685.
Jaeger, F. M. 789.
Jaffé, B. 302.
Jaffé, B., & Darmstädter 776, 790.
Jagelki, W. 760.
Jahns, E. 483, 560, 562.
Jakubowski, Z. v. 506.
Jalon, M. 176.
James, J. W. 432, 564, 641, 704.
Janny, A. 290, 295.
Janowsky, J. V. 643, 735.
Japp, Fr. R. 665.
Jarmersted, E. v. 260.
Jaroschy, St. 349.

Jaworski, W. 805.
Jedlička, K. 130.
Jennings, W. L. 252.
Jenny, G. 559.
Jessen, F. 805.
Jesurun, J. A. 399, 719, 728, 779,
781, 795, 798, 799.
Joachim, J. 174.
Jobst, J. 273, 281, 400, 536.
Jörgensen, G. 810.
Johnson, T. B. 604.
Jolin, S. 372, 671.
Jones, W. 785.
Jorissen, A. 264, 824, 826.
Josephi, W. 488.
Jovitschitsch, M. 146.
Jowett, H. A. D. 534.
Jürgens, Al. 534.
Juillard, P. 343, 364, 383.
Jungfleisch 130, 132.
Just, A. 196.

Kablukow 207.
Kachler, J. 371, 385.
Kämpf, A. 163, 174, 309, 491, 492.
Kahlenberg, L. 43, 45, 61, 62, 63.
Kahlert, B. 269.
Kahn, R. 154, 391.
Kaiser, J. 323.
Kalb, L. 386.
Kalb, M. 554.
Kalckhoff, F. A. 689, 690, 747,
748.
Kalle & Co. 271, 452, 512, 657, 658.
Kallius, E. 10.
Kaltwasser, O. 333, 371.
Kamp, M. 264.
Karlslake, W. J. 670, 719, 720.
Karvonen, A. 135, 136.
Kaßner, G. 763.
Kast, A. 415.
Kastle, J. H. 45, 298, 714, 715, 808.
Kauffmann, H. 158, 292, 747.
Kaufmann, A. 510.
Kaufmann, H. 686, 693, 695.
Kautzsch, K. 633, 637, 638, 675.

- Kawalier, A. 252, 260, 264.
 Kay, P. 662.
 Kayser, G. A. 262.
 Kayser, R. 260.
 Kehrer, E. A. 334, 432.
 Kehrmann, F. 55, 153, 157, 180,
 532, 551, 552, 553, 554, 555, 556,
 558, 569, 571, 572, 573, 574, 575.
 Kekulé, A. 195, 418, 546, 548, 752.
 Keller, H. 496.
 Kellner, W. 179.
 Kempe, M. 576, 606, 632, 633, 635,
 636, 637.
 Kempf, R. 789.
 Keppler, Fr. 44.
 Kern, A. 482.
 Kerner, G. 501.
 Khotinsky, E. 392.
 Kiesow, F. 14, 19, 20, 21, 25, 37,
 40, 42, 43, 47, 50, 51, 60.
 Kijner, N. 142.
 Kiliiani, H. 9, 214, 219, 225, 233,
 234, 235, 236, 237, 262.
 Kind, A. 262, 540.
 Kinkel, Fr. 166, 509.
 Kipping, F. St. 198, 385.
 Kircher, G. 349.
 Kirchhoff, G. S. K. 8.
 Kirchhoff, R. 271.
 Kirpal, A. 332, 562.
 Kirschnik, C. 733.
 Kjellin, C. 293.
 Klaatsch, A. 24.
 Klages, A. 191, 192, 398, 433,
 756, 768, 817.
 Kleemann, S. 235.
 Klein, K. 717, 801.
 Klemenc, A. 165.
 Klepl, A. 449.
 Kliegl, A. 351, 359, 366.
 Klimont, J. M. 74.
 Kling, A. 190.
 Klingemann, F. 382.
 Klinger, H. 391.
 Klobb, T. 334.
 Knapp, H. J. 54.
 Knight, N. 333.
 Knoevenagel, E. 97, 187, 188, 190,
 433, 434, 436, 756, 757.
 Knoll & Co. 311, 423, 518, 519, 698.
 Knoop, Fr. 604.
 Knop, C. A. 676.
 Knop, J. 572.
 Knop, W. 762, 763.
 Knorr, E. 9, 244, 247, 251, 333,
 425, 426.
 Knorr, L. 177, 517, 519.
 Knueppel, Chr. A. 505, 509.
 Kobert, R. 262, 825.
 Koch, A. R. 438.
 Koch, B. 339, 342.
 Koch, Fr. 705.
 Koch, H. 316.
 Köbner, M. 278, 281, 284.
 Koehler 812.
 Koehler, A. 197.
 Koelker, W. F. 583, 635.
 König, J. 231.
 Koenigs, E. 583, 632, 635, 638,
 673, 674, 681.
 Koenigs, W. 9, 97, 244, 247, 251,
 385, 425, 426.
 Körner, G. 253.
 Körner, W. 259, 724.
 Koerppen, G. 716, 717, 718, 801,
 802.
 Köster, G. 37.
 Koetschet, J. 803, 804.
 Kohl, G. 723.
 Kohler, E. P. 310.
 Kohn, H. 209, 743.
 Kohn, L. 427.
 Kolbe, H. 2, 97, 125, 128, 130, 139,
 164, 301, 302, 303, 304, 305, 368,
 370, 373, 380, 381, 382, 384, 385,
 418, 426, 427, 439, 466, 469, 498,
 669, 753.
 Kollo, W. 448.
 Kollrepp, A. 157.
 Kondakow, J. 196.
 Kopmann 464.
 Kopp, E. 443.
 Kornauth, C. 805.
 Kossel, A. 825, 826.

- Kostanecki, St. v. 173, 280, 313,
 368, 377, 383, 727.
 Kothe, R. 707.
 Krämer, A. 398, 614.
 Krafft, F. 753.
 Krannich, C. 392, 794, 795.
 Kraus, E. 155.
 Krause 266.
 Kraut, K. 590.
 Krauz, C. 96, 222, 237, 238.
 Krazler, S. 555.
 Kreis, H. 703, 710, 712, 786, 789.
 Kreis, J. U. 439.
 Kremann, R. 425, 426.
 Kretschy, M. 389, 507, 765.
 Kretschmar, C. 378.
 Kreutz, A. 391.
 Kromayer, A. 259, 264, 283, 761,
 763, 764.
 Kromer, N. 259, 263.
 Kropp, W. 441, 516, 632, 638,
 672, 673.
 Kruber, O. 607.
 Krnskal, N. 262, 263.
 Kržizán, R. 810.
 Kubler, K. 217, 220, 258.
 Kubo, O. 762.
 Kuchenbecker, A. 176, 182.
 Kühling, O. 675.
 Küng, A. 95, 561.
 Küster, W. 305, 679.
 Kuhlberg, A. 162, 163, 167.
 Kunckell, Fr. 475.
 Kunckler, M. 510.
 Kunz, M. 387.
 Kurbatow, Ap. 176.
 Kurtz, Fr. 260.
 Kurz, H. 162.

 Lach, B. 294.
 La Coste, W. 549, 644.
 Ladenburg, A. 269, 534, 535, 539,
 540, 548.
 Lagodzinski, K. 328, 329, 354.
 Lajoux, H. 539.
 Lallemand, A. 172.
 Lampe, V. 383.

 Landolt 805.
 Landolt, H. 391, 567, 568, 759.
 Landrin, Ed. 537.
 Landwehr, Ad. 234.
 Lanfry, M. 282, 286.
 Lang, W. 775.
 Langbein, H. 790, 808.
 Lange, J. 771.
 Lange, M. 199, 745.
 Langhans, A. 230, 232, 233, 234.
 Lanzenberg, A. 226.
 Lassaigne, J. L. 97, 304.
 Lassar-Cohn 334, 372.
 La Torre, A. 552.
 Latschinoff, P. 372, 770.
 Latten, M. 339.
 Laubenheimer, A. 260, 544, 751.
 Laurent 225, 669.
 Laurent, A. 171, 489, 496, 699.
 Lauth, Ch. 544.
 Lawrence, W. T. 744.
 Lawson, A. Th. 556, 557.
 Lawson, T. A. 151, 152.
 Leblanc 657, 720.
 Leblanc, F. 428.
 Ledderhose, G. 241.
 Lederer, L. 270.
 Leent, van 241.
 Leers, H. G. 515.
 Lees, Fr. H. 487.
 Lefebvre, Ch. 260.
 Lefranc 263.
 Léger, E. 257, 442, 535.
 Lehmann, E. 259.
 Lehner, A. 772, 783.
 Lehrfeld, Th. 441, 466, 600.
 Lellmann, E. 750.
 Lendrich, K. 259, 264.
 Lengfeld, F. 608.
 Lenko, J. 342, 343.
 Lenoir, G. A. 763.
 Lenz, M. 366.
 Lenz, W. 735.
 Leonhardt, M. 325, 343.
 Lepetit, R. 642.
 Leppig, O. 766.
 Lerch, J. Ud. 426.

- Lerch, Zd. 167.
 Lermer, J. C. 537.
 Le Royer, A. 350.
 Lescoeur, H. 131.
 Les Etablissements Poulenc frères
 204, 205, 455, 456, 617, 618.
 Lesser, R. 679.
 Lessing, R. 199.
 Letts, E. A. 570.
 Leuchs, H. 96, 241, 534, 540, 559,
 564, 592, 612, 614, 615, 616, 676.
 Leuckart, R. 786.
 Leupold, E. 364.
 Levallois, F. 208.
 Levi, R. 600.
 Levin, J. 506.
 Levy, S. 130, 282.
 Lewkowitsch, J. 94.
 Leyden, E. 805.
 Leys, A. 808.
 Lichtenstein, A. 21.
 Lieben, Ad. 198, 207, 208, 423.
 Liebermann, C. 38, 215, 248, 255,
 256, 257, 261, 287, 288, 308, 387,
 400, 422, 619, 727.
 Liebig, H. v. 381.
 Liebig, J. (v.) 657, 700, 723.
 Liekiernik, A. 94.
 Liepmann, H. 365.
 Liese, K. 345.
 Lilienfeld, M. 197.
 Limpach, L. 505, 508.
 Limpricht, H. 167, 175, 297, 321,
 322, 325, 329, 330, 337, 338, 344,
 351, 352, 360, 365, 366, 367, 663.
 Lindeman 810.
 Lindemann, Th. v. 204.
 Lindenberg, H. 592.
 Lindo, D. 808.
 Link, A. 566, 567, 568.
 Linn, A. F. 795, 803.
 Linné 22.
 Linnemann, E. 657.
 Lintner, C. J. 231, 762, 763.
 Lipp, A. 190, 196, 197, 593, 602,
 603, 624.
 Lippmann, E. 645.
 Lippmann, E. O. v. 97, 211, 221,
 243, 248, 425.
 Lipschitz, A. 324.
 List, A. 511, 770, 778, 792.
 List, E. 242.
 List, R. 707, 708, 709, 716, 717,
 775, 777, 778, 779, 785, 789, 791,
 793, 795, 796, 805, 806.
 Löb, W. 380.
 Löbisch, W. F. 540.
 Loeffler, P. 236.
 Loew, O. 8, 223.
 Löwenstein, B. 387.
 Löwig 751, 760.
 Löwig, C. 436, 437, 568, 569.
 Löwig, R. 569.
 Lombroso, C. 17, 43.
 Longinescu, G. G. 608.
 Losanitsch, S. M. 748.
 Lossen, Cl. 733.
 Lossen, W. 412, 458, 619, 665,
 732, 733.
 Lossow, E. 462.
 Lourenço, A. V. 427.
 Lovén 12.
 Luca, de 135, 201.
 Luca, S. de 259, 262, 752.
 Ludewig, H. 312.
 Ludwig, A. 391, 705, 707, 800.
 Ludwig, H. 265, 763.
 Ludwig, R. 270.
 Lückenbach, G. 490.
 Lüders 500.
 Lüdy, F. 429.
 Luff, A. P. 539.
 Luff, G. 164, 165, 166.
 Lukomski, J. 538.
 Lumière, A. 697, 792.
 Lumière, L. 697, 792.
 Luniak, A. 96, 636.
 Lutter, E. 474.
 Lutz, O. 610.
 Luynes, V. de 201, 283, 422, 427,
 442.
 Maag, R. 533, 550.
 Maaß, Th. A. 610.

- Mac Garvey 187, 756.
 Machelart 761.
 Machuca, V. 592.
 Mac Kay Chace, Ed. 810.
 Mähly, J. 603.
 Magatti, G. 272, 400.
 Magendie 536.
 Magnier de la Source 810.
 Mahla, F. 486.
 Mahler, E. v. 809.
 Maier, J. 677, 678.
 Mailhe, A. 403.
 Majert, W. 312, 661, 772, 775.
 Majert & Ebers, G. m. b. H. 772.
 Majewski, K. v. 365.
 Malaguti 657.
 Malaguti, F. 138, 139, 420, 720.
 Malaguti, J. 136, 138, 140, 301,
 438, 439, 440, 443, 444, 466.
 Maldotti, G. 179.
 Malengreau, F. 186.
 Malin, G. 422.
 Malkomesius, Ph. 182.
 Mallmann, E. 538.
 Mallmann, F. 513.
 Malosse, Th. 539.
 Maly, R. 747, 766.
 Mamely, E. 399.
 Manasse, A. 610.
 Manasse, O. 270, 295, 509, 669.
 Mann, Chr. 167.
 Mannich, C. 255.
 Maquenne, L. 212, 226, 227, 241,
 424, 426, 494, 625.
 Marcano, V. 226.
 Marchand 264.
 Marchand, L. I, 10, 37, 42, 43, 46.
 Marchlewski, L. 256.
 Marck, J. L. B. van der 765.
 Marckwald, W. 392, 437, 497.
 Marcus, E. 294, 295, 296, 729.
 Marić, A. 552.
 Markgraf, A. S. 8.
 Markownikoff, W. 187, 199, 207,
 304, 423.
 Markwalder, J. 483.
 Marmé, W. 259, 560.
 Marotta, D. 345.
 Marquis 536, 540.
 Marschall 43.
 Martens 322.
 Martin 771.
 Martindale, W. H. 488.
 Martori, P. 399.
 Marx, Fr. 232.
 Marzocchi, P. 810.
 Maselli, C. 717, 718, 798, 802.
 Mason, Fr. S. 431.
 Masson 258.
 Masson, G. 234.
 Mathews, J. A. 710.
 Matsmoto, K. U. 335.
 Mattezzoli, F. 322.
 Mattisson, M. 559.
 Matusinsky, Zd. 551.
 Maule, G. 152.
 Mayer, C. 519, 557.
 Mayer, P. 222.
 Mayer, W. 259, 262, 763.
 Meer, E. ter 142.
 Meerwein, H. 630.
 Melamed, M. 392.
 Meldola, R. 520, 526, 527, 528,
 529, 640, 650.
 Melikoff, P. 383, 617.
 Mendelejef 59.
 Menozzi, A. 96, 580, 593, 611.
 Mentzel, H. 431.
 Mercier, P. 805.
 Merck, E. 220, 264, 270, 301, 389,
 417, 429, 487, 500, 501, 531, 547,
 557, 623, 660, 684.
 Merck, W. 458, 568.
 Merril W. A. 558.
 Mertens, K. H. 184.
 Merz, V. 273.
 Meslans, M. 128, 130, 131.
 Messel, R. 540, 559.
 Messinger, J. 532, 553.
 Metger 548.
 Mettegang, H. 332.
 Mettler, C. 353.
 Meunier, J. 219.
 Meusser 209.

- Mewes, W. 491.
 Meyenberg, A. 609.
 Meyenburg, F. v. 660.
 Meyer, A. 233.
 Meyer, A. H. 289, 567.
 Meyer, E. v. 498.
 Meyer, Fr. 322, 323.
 Meyer, H. 305, 319, 326, 327, 348,
 349, 459, 563, 664, 665.
 Meyer, P. 372.
 Meyer, P. J. 38.
 Meyer, R. 326, 366, 531, 665, 666,
 667, 677, 678, 690, 747.
 Meyer, R. J. 765.
 Meyer, V. 139, 141, 144, 149.
 Meyerfeld, J. 190.
 Michael, A. 9, 162, 243, 244, 252,
 253, 305, 316, 332, 333, 340, 342,
 437, 677.
 Michaelis 805.
 Michaelis, A. 391, 517, 519, 557,
 566, 567, 662.
 Michaud, G. 260.
 Michelson, K. 345.
 Michler, W. 689.
 Micko, K. 535.
 Mierau, F. 732.
 Milbauer, J. 543.
 Miller, J. A. 728.
 Miller, W. v. 158, 166, 489, 505,
 509, 608, 514, 515.
 Millon 411, 412.
 Mills, W. H. 344, 629.
 Miquel, P. 748, 749, 760.
 Mitscherlich, E. 231.
 Mittelmeier, V. 233, 426.
 Moale, P. R. 719.
 Möhlau, R. 97, 457.
 Moellenhoff, C. 644.
 Mörbitz, J. 535.
 Mörner, C. Th. 334.
 Möslinger, W. 186.
 Mohrberg, C. 258.
 Moir, J. 504, 665.
 Moldenhauer, F. 287, 763.
 Moll, Fr. 181.
 Monnet, P. 161, 162, 803, 804.
 Monsanto Chemical Works 819.
 Montagne, P. J. 383.
 Morley, H. F. 195.
 Morpurgo, G. 810, 826.
 Moschnin 418.
 Moßler, G. 547.
 Mosso 805.
 Mosso, H. 805.
 Mosso, U. 51, 54.
 Mottek, S. 434.
 Motteu 810.
 Moufang, N. 564.
 Moulton, C. W. 719.
 Mouneyrat, A. 580, 592.
 Moureu, Ch. 540.
 Mourgues, L. 538.
 Mousset, Th. 141, 142, 143, 421,
 473.
 Mouthaan, U. 591.
 Muchall, Th. 563.
 Mühlhäuser, O. 159, 477.
 Mühlhäuser, A. 691.
 Müller, Ch. 810.
 Müller, C. L. 162, 163.
 Müller, E. 341, 372, 670.
 Müller, Fr. C. G. 167.
 Müller, H. 184.
 Müller, J. 15, 51.
 Münchmeyer, F. 296.
 Münchmeyer, G. 337.
 Muhlert, F. 533.
 Muhr, F. 337, 338.
 Mulder, E. 591, 608.
 Mulert, B. 563.
 Muller, J. A. 723.
 Muller, P. T. 339.
 Mumm, O. 337.
 Munblit, U. 686, 693, 695, 747.
 Muntz, A. 226, 231.
 Muratow, D. 177.
 Muset, J. 186, 420.
 Muspratt, J. S. 151, 154.
 Mylius, C. 762.
 Mylius, E. 436, 752, 762.
 Mylius, F. 285, 372.
 Mylo, B. 199, 202, 292, 673, 674,
 754.

- Nadler, G. 412.
 Naef, E. 553.
 Naegell, H. 236.
 Nagel, W. 10, 16, 18, 22, 42, 47, 50.
 Naito, T. 809.
 Nardin, L. 233.
 Nastvogel, O. 477.
 Natcheff, C. 553.
 Naumann, K. 540.
 Nef, J. U. 173, 198, 657, 759.
 Nehring, P. 536, 560.
 Nelken, P. 205.
 Nencki, M. (v.) 402, 442, 444,
 445, 446, 447, 448, 449, 683, 747.
 Neovius, W. 344, 345.
 Netolitzky, Fr. 539.
 Neubauer, O. 383, 464.
 Neuberger, C. 96, 202, 222, 232, 243,
 290, 396, 615, 616, 618, 619, 620.
 Neuberger, W. 348, 356, 359, 363.
 Neubert, M. 733.
 Neumann, A. 307.
 Neumann-Wender 824.
 Nevile, R. H. C. 172, 644, 710.
 Nichols 43.
 Nicholson, E. Ch. 475.
 Niederhofheim, R. 539.
 Niemann, A. 458.
 Niemilowicz, L. 701.
 Nietzki, R. 167, 168, 173, 181,
 258, 282, 758.
 Noad, H. 305, 443.
 Noelting, E. 9, 151, 161, 162, 289,
 506, 520, 522, 523, 524, 525,
 549, 640, 641, 644, 646, 647, 648,
 827, 828.
 Nörr, W. 544.
 Nola, E. di 810.
 Norris, R. V. 350, 358, 363.
 Norton, T. H. 162.
 Nourrisson, C. 327, 354.
 Novy, F. G. 458.
 Noyes, A. A. 63.
 Noyes, W. A. 705, 706, 708, 714,
 715, 719, 777, 789, 791, 792,
 793.
 Nüesch, P. 555.
 Oefele, A. v. 569.
 Oehrwall, H. 20, 23, 43, 50, 51.
 Offermann, H. 374.
 Ogliandolo, A. 311.
 Ohly, J. 162.
 Oldenburg, L. 537.
 Oliveri, V. 765.
 Ollendorf, G. 215, 219.
 Oppenheim, A. 130, 279.
 Oppermann, J. 162.
 Orloff, P. 207.
 Oser 133.
 Osselin, E., succ. 789.
 Ossokin, M. 133.
 Ostermayer, E. 307, 550.
 O'Sullivan, C. 230.
 Ott, E. 555.
 Otto, A. 411.
 Otto, E. 671, 672, 680.
 Otto, R. 415, 416, 476, 487, 531,
 541.
 Ottolenghi, D. 43.
 Ottow 261.
 Overton, E. 45.
 Paal, C. 532.
 Pachorukow 262.
 Paetow, U. 391.
 Palmer, A. G. 715, 791, 792, 794,
 800.
 Palmer, Ch. 706.
 Palomaa, M. H. 188.
 Pampel, O. 295.
 Panting, L. C. 722.
 Pariselle, H. 207.
 Parks, R. M. 719.
 Parmeggiani, G. 789, 790, 792,
 799, 808.
 Partheil, A. 546.
 Paschkis, H. 805, 825.
 Paßmore, Fr. 223, 226, 227, 228,
 229, 238, 239.
 Paßmore, F. W. 534.
 Pasteur, L. 8, 9, 93, 95, 580.
 Paterno, E. 132.
 Paul, C. 805.
 Paul, V. 532.

- Pauly, H. 269, 497, 609.
 Pavesi 761.
 Pawlowski, F. 810.
 Pay, E. de 158.
 Payen, A. 234.
 Pebal, L. 439.
 Pechmann, H. v. 39, 139, 190,
 279, 337, 348, 377, 464, 530, 629,
 704, 755.
 Pedersen, G. 257.
 Peligot, E. 418.
 Pelletier, J. 536, 538.
 Pellizzari, G. 623.
 Pelouze, J. 223, 304, 369, 418, 465,
 746.
 Pennington, A. J. 776.
 Perkin, A. G. 255, 287, 288.
 Perkin, W. H. 197, 304, 421, 441, 492.
 Perkin, W. H. jun. 312, 329, 337,
 338, 354, 356, 385, 443.
 Perrins, J. D. 486.
 Pertusi, C. 810, 826.
 Perucchetti, F. 525, 650.
 Pesci, L. 458, 475.
 Peter, A. 295.
 Peter, W. 348, 350, 351, 365.
 Petermann, A. 621.
 Petersen, Th. 157, 171, 480.
 Petkow, N. 381.
 Petschek, A. 805.
 Pexsters, M. 186.
 Peyser, H. 510.
 Pfaundler, L. 288.
 Pfeffer, W. 131.
 Pfeiffer, G. 628.
 Pfeiffer, H. 272, 283.
 Pfeiffer, S. 187, 198.
 Pfitzinger, W. 506.
 Phelps, I. K. 699.
 Philipp, O. 162.
 Philippi, E. 344.
 Philips, L. 662.
 Piazza, E. 809, 824, 826.
 Piccini 511.
 Piccoli, R. 665, 666, 667.
 Pichler 548.
 Pick, H. 365.
 Pickles, S. S. 319, 343, 348.
 Pictet, A. 439, 479, 505, 533, 538,
 540, 559, 659.
 Pierre, J. 129, 132, 427.
 Pierron, P. 523, 524, 526, 690, 691.
 Pieszczyk, E. 264.
 Pieverling, L. v. 129, 303, 428,
 569, 724.
 Pike, W. H. 375, 748.
 Piloty, O. 199, 202, 208, 214, 220,
 222, 229, 236, 237, 291, 421, 473.
 Pinchbeck, G. 810.
 Pinkus, G. 497.
 Pinner, A. 491, 662, 725, 727,
 728, 729.
 Piria, R. 157, 164, 252, 253, 270,
 373, 644.
 Pisani 182.
 Pisati, G. 132.
 Piutti, A. 9, 94, 95, 96, 580, 599,
 610, 611, 665, 666, 667, 669, 699,
 749.
 Plancher, G. 678.
 Planta, A. v. 233, 256, 263, 534,
 538, 546, 548, 560, 763.
 Plantamour 139.
 Plascuda, H. 366.
 Plöchl, J. 489, 608.
 Plugge, P. C. 258.
 Polanowska, N. 295.
 Poliakoff, R. 441, 466, 600, 674.
 Pollak, J. 281.
 Pollak, F. 96, 459, 725.
 Pollini, B. 168.
 Polstorff, K. 535.
 Poltzer, A. 524, 526, 646.
 Pope, W. J. 385, 789, 790.
 Poplawski, W. 571.
 Posner, Th. 55, 415, 416, 497,
 578, 608, 750.
 Posselt, M. 645.
 Post, J. 167, 713.
 Potschiwautscheg, J. 342, 343.
 Pottevin, H. 260.
 Prantl, K. 233.
 Preiße, F. 255, 256, 287, 382,
 761, 762.

Preu, J. 681.
 Preuß, G. 536.
 Priebis, B. 145.
 Pringsheim, H. 94, 230, 232, 233,
 234.
 Probst, J. M. 535.
 Proctor, Ch. 807.
 Proust 225.
 Prunier, L. 201, 423, 425, 427.
 Przybytek, S. 198, 201, 213, 395.
 Puchot, E. 129, 427.
 Purdie, Th., 246.
 Pyman, F. L. 605.

Rabak, F. 399.
 Rabourdin 457, 484.
 Rabow, S. 629, 683.
 Rach, C. 305.
 Racine, S. 364.
 Racovitza, N. A. 553.
 Radlberger, L. 492.
 Rainer, J. 351, 359.
 Ramdohr, G. 476.
 Ramsay, W. 626, 627.
 Randall, W. W. 710.
 Rantscheff, D. 38.
 Rasenack, P. 258, 261.
 Raske, K. 248, 249, 254, 592, 633,
 634, 682.
 Rathke, B. 492.
 Rave, P. 235.
 Rayman, B. 262.
 Reboul, E. 135, 195.
 Reckenschuß, M. 479, 760.
 Reden, U. v. 378, 738.
 Rée, A., 348, 489.
 Reformatsky, S. 208, 209.
 Regnault, V. 129.
 Rehländer, P. 474, 494.
 Reichardt, H. 306.
 Reichenbach, R. v. 273.
 Reid, E. E. 807.
 Reidemeister, C. 234.
 Reif, G. 601, 672, 673, 676, 681.
 Reif, J. 207.
 Reimer, M. 310.

Cohn, Organ. Geschmacksstoffe.

Reinglaß, P. 365, 366.
 Reinhard, G. 279.
 Reinsch 430. .
 Reintsch, P. 763.
 Reischauer 809.
 Reiß, R. 222.
 Remsen, I. 9, 670, 702, 706, 707,
 708, 709, 712, 714, 715, 718, 719,
 768, 770, 771, 773, 775, 778, 779,
 791, 792, 794, 795, 798, 800, 803,
 806.
 Rennie, E. H. 254.
 Renouf, E. 484.
 Reuter, L. 518.
 Reverdin, F. 150, 161, 162, 171.
 Reynolds, J. E. 746.
 Rhode, G. 514, 515.
 Riban, J. 263, 264, 760.
 Richards, Th. W. 43, 45, 56, 62.
 Riche, A. 150.
 Richet 398.
 Richet, Ch. 45, 60, 540.
 Richter, G. 467.
 Richter, V. v. 616.
 Rieck 428.
 Riedel, J. D. 387, 391, 422, 431,
 438, 439, 443, 448, 454, 458, 490,
 492, 501, 518, 519, 658, 661, 669,
 670, 697, 820, 821, 822, 823.
 Riegler, E. 808.
 Riehm, P. 506.
 Rieß, C. 498.
 Rieth, R. 534.
 Rietschoten, W. H. van 293.
 Rigaud, L. 288.
 Rijn, J. J. L. van 243, 465.
 Ritthausen, H. 232, 261.
 Robertson, Ch. A. 286.
 Robinson, R. 257, 312, 329, 338,
 354, 356.
 Robiquet 38.
 Rochleder, Fr. 255, 257, 258, 263,
 264, 265, 379.
 Rocques 810.
 Roder, A. 608.
 Röder, G. 578.

- Röhmann, F. 596.
 Röhmer, H. 517, 664.
 Roesler, L. 805.
 Roesner, H. 632, 633, 672, 681, 682.
 Rössing, A. 311.
 Rössing, R. 810.
 Rollet, A. 18.
 Romanow, E. 193.
 Romburgh, P. van 130, 419.
 Roode, R. de 298, 710, 711, 712, 713.
 Roos, I. 490.
 Roos, J. 509.
 Roques, F. 535.
 Rorive, F. 216.
 Rosell, Y. 519.
 Rosendahl, H. V. 537, 539.
 Rosenmund, K. W. 682.
 Rosenthal, J. 21.
 Roser, L. 334.
 Roser, W. 340, 436.
 Rosner, H. 672.
 Roth, E. 338.
 Rothschild, Fr. W. 306, 695.
 Rotschy, A. 505, 538.
 Roubleff, T. 624.
 Roussin 136.
 Roux, E. 97, 241, 494.
 Rozenband, M. 553.
 Rozenhardt, C. 666.
 Rügheimer, L. 548.
 Ruff, O. 95, 199, 208, 209, 211, 212, 214, 215, 219, 235, 291, 421, 473, 743.
 Ruggeri, R. 824.
 Ruhemann, A. 341.
 Ruhemann, S. 289, 364, 437.
 Rupe, H. 187, 191, 198, 365, 475, 753.
 Ruppert 753.
 Ruspini 225.
 Russo, M. 504.
 Ryan, H. 251, 252.
 Saarbach, L. 312.
 Sabanejeff, A. 135.
 Sabatier, P. 403.
 Sabbatani, L. 504.
 Sabbath, S. 693, 694, 825.
 Saccharinfabrik A.-G., vorm. Fahlberg, List & Co. 56, 777.
 Sachs, Fr. 391, 400, 481, 482, 490, 621, 643, 674, 679, 697, 705, 707, 730, 755, 800.
 Sachs, L. 481, 482, 490, 697.
 Salkowski, E. 805.
 Salm-Horstmar 255, 279.
 Salomon, A. 474, 495.
 Salomon, F. 436.
 Salomon, H. 339.
 Salway, A. H. 516.
 Samietz, E. 366.
 Sanda, H. 236.
 Sandmeyer, Tr. 494, 721, 804.
 Sandquist, H. 387.
 Saunders, A. P. 795.
 Sava, G. A. 569.
 Savigny, E. R. 710.
 Saytzeff, A. 130, 195, 196, 209.
 Schaak, M. Fr. 725.
 Schachtebeck, F. 727.
 Schall, R. 309, 378, 667.
 Scheele, C. W. 207.
 Scheibler, C. 219, 233, 426.
 Scheibler, H. 95, 576, 609, 632, 633, 634, 671, 680, 682.
 Scheij, L. T. C. 427.
 Schenk, K. 519.
 Schenkel, J. 634.
 Schepper, D. W. Yssel de 317, 355.
 Scheuble, R. 445.
 Scheunert, K. 573, 574.
 Schiaparelli, C. 260.
 Schiff, H. 251, 252, 253, 286, 296, 368, 379, 380, 424, 425, 442, 468, 482, 488, 538, 664, 668, 669, 747, 750.
 Schillerup, T. 420.
 Schilling, B. 630, 631.
 Schimmel & Co. 757.
 Schirmacher 46.
 Schirmer, P. 535.
 Schischkoff 142.
 Schlagdenhauffen 264.

Schlieper, A. 688, 697, 723.
Schlotterbeck, Fr. 578.
Schmid, J. 256, 287.
Schmidt, C. 763.
Schmidt, E. 125, 129, 130, 185,
188, 225, 256, 269, 272, 288, 369,
370, 371, 378, 393, 415, 441, 448,
490, 504, 534, 564, 660, 662, 694,
723, 754, 755, 765.
Schmidt, G. 295.
Schmidt, H. 20, 22.
Schmidt, J. 163, 174, 175, 308,
309, 378, 383, 667.
Schmidt, M. v. 305.
Schmidt, R. 94.
Schmiedeberg, O. 264.
Schmitt, C. 809, 810.
Schmitt, R. 368, 376, 378, 735.
Schmitz, W. 576, 595, 604.
Schnedermann, G. 761, 762, 763.
Schneegans, A. 254.
Schneider, A. 825.
Schneider, P. 733.
Schnell, J. 762, 763.
Schöffler, A. 596.
Schoeller, W. 96, 602, 603, 632, 633.
Scholl, R. 343, 344, 345, 346, 348,
353, 354, 356, 359, 363, 438, 544.
Scholtz, M. 546, 560, 664.
Scholz, M. 436.
Schoop, P. 540, 719.
Schotten, C. 372, 402, 676.
Schreder, J. 284, 286.
Schreiber 19, 25.
Schreiber, A. 431, 658.
Schröder, C. 763.
Schroeter, G. 630.
Schryver, S. B. 487.
Schubart, L. H. 296, 225, 696.
Schubert, Fr. 204.
Schubert, St. 233, 234.
Schülke, K. 318, 320, 321, 323,
324, 346, 347.
Schütte, H. W. 536.
Schützenberger, M. P. 421, 422,
423, 424, 514, 537, 540, 645.

Schultheß, O. 437, 751.
Schultz, G. 282, 308.
Schulz, W. v. 265.
Schulze, A. 680.
Schulze, E. 94, 233, 539, 560, 580,
595, 611.
Schulze, K. E. 753.
Schumacher, Th. 546.
Schumann, M. 428.
Schunck, E. 256, 257, 259, 449,
450, 764.
Schwalbe 12.
Schwan, N. 658.
Schwanert, H. 175, 443, 662, 674,
723, 754.
Schwanhaeußer, A. 433.
Schwarz, E. 264.
Schwarz, H. 662, 663.
Schwarz, R. 255.
Schweinitz, E. A. v. 753.
Schweizer 436.
Schweizer, E. 568, 569.
Schwerin, E. 342.
Scribe, Fr. 762.
Seelig, E. 423.
Seeliger, A. 666, 668.
Seer, Chr. 345, 346, 353, 354.
Seidel, H. 154, 163, 164.
Seifart, O. 157.
Seifert 805.
Seifert, B. R. 778.
Seifert, R. 440.
Seifert, W. 766.
Seixas Palma, J. de 704.
Sell, E. 689, 748.
Semper, L. 39, 292.
Sempotowski, L. 387.
Senff, P. 365.
Seng, W. 437.
Senger, O. 257, 761.
Senhofer, C. 280.
Senier, A. 56, 745.
Sestini, F. 463.
Seuffert, R. W. 254.
Severin, E. 360, 361.
Seybold, W. 402.

- Seyda, A. 388.
 Seyler, H. 330.
 Shadonowitsch, M. L. 760.
 Shaw, A. 141, 143.
 Sherman, P. 510, 630.
 Sherman, P. L. 657.
 Shore, L. E. 53.
 Siebert, H. 307.
 Siedler, P. 428.
 Sigel, O. 370.
 Silber, P. 336, 400, 674.
 Silbermann, M. 616.
 Silva, R. D. 752.
 Silzer, R. 572, 574.
 Simon, 548.
 Simon, E. 145, 149.
 Simonis, H. 205, 319, 340, 342.
 Simonsen, J. L. 257.
 Simpson, M. 129, 130, 131, 133,
 137, 426, 427, 440, 441, 725.
 Sinnhold, H. 763.
 Sisley, P. 803.
 Skey, W. 723.
 Skita, A. 600.
 Skraup, Zd. H. 160, 231, 378, 425,
 478, 505, 507, 535, 620, 627.
 Slawinski, K. 218.
 Slawjanow, A. 197.
 Slimmer, M. D. 593, 594, 609.
 Smith, Cl. 211.
 Smith, E. 728.
 Smith, H. 537.
 Smith, H. J. 158, 274.
 Smith, M. H. 412.
 Smith, T. 537.
 Smith, W. St. 227, 229, 239.
 Sobrero, A. 414, 764.
 Soc. anon. des matières colorantes
 et prod. chimiques de St. Denis
 330.
 Soc. Buchet & Co. 771.
 Soc. chimique des Usines du Rhône
 anct. Gilliard, P. Monnet &
 Cartier 277, 772, 787, 788, 803,
 804.
 Socoloff, N. 466.
 Soden, H. v. 566, 567.
 Söll, J. 175.
 Sörensen, S. P. L. 577, 590, 601,
 613, 614, 620.
 Sohon, M. D. 795.
 Sonay, A. de 136.
 Sonn, A. 497.
 Sorokin, B. 489.
 Soubeiran, E. 399.
 Soxlet, F. 220, 221, 230.
 Spaeth, Ed. 810.
 Speier, A. 397, 402.
 Spica, M. 312, 428, 683, 684, 746,
 809.
 Spiegel, A. 236, 367, 370, 728.
 Spiegel, L. 536, 686, 693, 694, 695,
 747, 825.
 Spielfogel, M. 155.
 Spirgatis, H. 265.
 Spitzer, F. V. 371.
 Spletstößer, O. 676.
 Splittgerber, J. 187, 198.
 Sprinkmeyer, H. 392.
 Sprösser, Th. 482.
 Stadelmann, E. 805.
 Stadler, O. 149.
 Stadnikoff, G. 577, 593, 594, 599,
 600.
 Staedel, W. 129, 545.
 Städler, G. 227, 282, 604, 605,
 660, 755.
 Stahel, R. 222, 226, 237.
 Stahl, J. 825.
 Stahlschmidt, A. 441, 632, 638, 672.
 Stahlschmidt, C. 131, 548, 564.
 Stange, A. 297, 325, 326.
 Stappers, L. 137.
 Staß, J. S. 254, 286, 301, 302.
 Staßfurter chem. Fabr. vorm.
 Vorster & Grüneberg A.-G. 777,
 789.
 Staudinger, H. 366, 367.
 Stein, M. 717, 779, 785, 795.
 Stein, W. 256.
 Steinitz, J. 564.
 Stengroeveer, J. 637, 639, 672.
 Stenhouse, J. 180, 184, 212, 256,
 257, 279, 280, 289, 377, 379, 450.

766.
Stépanoff, A. 551, 552.
Stephan, E. 202, 441.
Sterling, J. 826.
Stern, K. L. 556.
Stern, M. 188, 190, 203.
Sternberg, W. 1, 4, 10, 22, 24, 37,
40, 51, 52, 57, 59, 97, 101, 130,
131, 132, 185, 186, 221, 238, 301,
302, 304, 305, 369, 374, 375, 393,
398, 436, 475, 478, 520, 554, 560,
593, 609, 613, 647, 657, 658, 660,
668, 683, 684, 685, 687, 688, 689,
691, 694, 705, 706, 707, 708, 710,
716, 717, 718, 722, 723, 729, 752,
788.
Sternitzki, H. 485, 547.
Stuedel, H. 177.
Stevenson, Th. 805.
Steyrer, A. 437.
Stich, A. 24.
Stiebel, A. 151.
Stieglitz, J. 608.
Stilller, Th. E. 573.
Stobbe, H. 331.
Stockmann, R. 535.
Stoddart, W. B. 707.
Stoehr, C. 175, 393, 478.
Stoermer, R. 192, 269, 484, 547.
Stokes, H. N. 139, 719.
Stoklosa 806.
Stolle, F. 234.
Stone, W. E. 97, 424, 442.
Stoop, F. 578, 612.
Storm, D. 479.
Straßer, H. 273.
Strauß, H. 251, 252.
Strauß, R. 489.
Strecker, A. 372, 466, 550, 577,
591, 671.
Strömholm, D. 570.
Stubbs, G. 540.
Stubbs, M. B. 713, 714.
Stuckenberg, C. 153.
Stümmer, R. 343.
Stünkel, C. 255.

Subeiran, E. 192.
Süvern, C. 168, 169.
Sullwald, A. 746.
Sulzer 21.
Sundmacher, W. 665, 666, 667,
690, 747.
Suzuki, U. 583, 635, 636, 682.
Svanberg, L. 496.
Svoboda, J. 437.
Swoboda, A. 723.
Swoboda, E. 197, 198.
Szameitat 611.
Taege, C. 158.
Täuber, E. 445, 490, 822, 823.
Tafel, J. 220, 221, 223, 225, 540,
564.
Tageda, K. 564.
Tagliarini, A. 808.
Tahara, Y. 217, 258, 263.
Tambor, J. 354.
Tanret, C. 210, 227, 232, 233, 239,
247, 254, 266, 425, 761, 762.
Tanret, G. 232.
Taubert, A. 188.
Tauf, S. 197.
Taurke, Fr. 400.
Taverne, H. J. 216, 713, 714, 794.
Temperley, C. V. 337, 338, 352,
353, 355.
Tengström, S. 670.
Testoni, G. 810.
Thaeter, K. 259.
Thal, R. 264.
Than, C. 751.
The Clayton Anilin Comp. Ltd.
357.
Thesen, J. E. 502.
Thiele, J. 305, 462.
Thieme, P. 164.
Thierfelder, H. 94, 236, 237.
Thierry 38.
Thomas, Fr. 357, 358, 359, 363,
364.
Thomas, P. 571, 572.
Thompson, C. M. 166, 333.

- Thoms, H. 188, 373, 374, 393, 442, 821, 822, 823, 825.
 Thorpe, T. H. 540.
 Thudichum, J. L. W. 261, 540, 605.
 Tiemann, F. 94, 162, 210, 253, 254, 270, 285, 335, 376, 381, 577, 593, 602, 615.
 Tiemann, R. 256, 764.
 Tiffenau, M. 269, 398.
 Tischbein, R. 462.
 Tissot, G. 305.
 Tobias, G. 464.
 Toel, Fr. 443.
 Tollens, B. 133, 215, 216, 221, 225, 235, 247, 394.
 Torrey, H. A. 700.
 Tortelle, M. 809, 824, 826.
 Toulouse, E. 25, 37, 42.
 Toussaint, J. F. 667.
 Trachmann, O. 662.
 Traube, J. 681.
 Traube, W. 607, 608.
 Trautmann, E. 506, 550.
 Trautz, M. 790.
 Treupel, G. 825.
 Trier, G. 95, 560, 561.
 Trommsdorf, H. 463.
 Trompetter, H. 745.
 Truchon, R. 810.
 Trümpy, F. 333.
 Trust chimique, Soc. anon. 708, 789.
 Truthe, W. 234.
 Tryller, H. 144.
 Tscherniak, J. 141.
 Tschirch, A. 257, 261.
 Tschirner, Fr. 544.
 Tübben, J. 187.
 Turnau, R. 327.
 Tuson, R. V. 539.
 Tuttle, D. K. 698.
- U**hlfelder, E. 760.
 Ullmann, C. 156, 280.
 Ullmann, Fr. 150, 174, 175, 177, 308, 320, 349, 533, 541, 550, 552, 553, 772, 783.
- Ulrich, Chr. 426.
 Ultee, A. J. 726.
 Umbgrove, H. 361.
 Urbantschitsch 13.
 Urech, Fr. 688, 700, 720.
 Uspensky, A. E. 200.
- V**alentini, G. 42.
 Valeur, A. 540.
 Valeur, Fr. 644.
 Vanino, B. 760.
 Vanni, A. 668, 669.
 Varda, G. de siehe De Varda, G.
 Varenne, E. 204.
 Vashide, N. 25, 37, 42.
 Venable, Fr. 232.
 Venables, E. P. 43.
 Vereinigte chem. Werke A.-G. 514.
 Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. 56, 281, 286, 417, 500, 511, 512, 513, 514, 515, 684, 698, 788.
 Vernet, L. 224, 262.
 Verona Chemical Co. 819.
 Vertun 428.
 Vevey, S. A. de 258, 761.
 Vignolo, G. 693.
 Ville, J. 643.
 Villiers 810.
 Vintschgau, M. v. 10, 20, 45, 46.
 Vis, G. N. 160, 507.
 Vitali, D. 809.
 Völckel, C. 333, 745.
 Vogel, A., d. J. 765.
 Vogt, G. 279.
 Vogt, X. 554, 572.
 Voigt, K. 531, 541.
 Voigt, R. 628.
 Voit, C. 177, 663.
 Volhard, J. 576, 590, 591, 688.
 Volta, A. 21.
 Vongerichten, E. 256.
 Vorländer, V. 306, 732.
 Vortmann, G. 627.
 Voß, A. 176.
 Voswinkel, A. 181.
 Votoček, E. 216, 217.

Vulpius, G. 805.

Wachendorf, C. 162.
Wackemann, A. J. 810.
Wacker, K. 538.
Wade, J. 722.
Wagner, E. 166, 400, 445.
Wagner, G. 95, 130, 196, 200, 207,
208, 213, 218.
Wagner, R. 288.
Wagner, W. 564.
Wahl, A. 146.
Walden, P. 414, 462, 576.
Walder, H. 327, 354.
Waldstein, M. 257.
Walker, A. J. 728.
Walker, Ch. 706, 719.
Walker, J. 466.
Wallace, W. 256.
Wallach, O. 132, 273, 411, 491, 495,
496, 610.
Wallin, K. 772, 773.
Walsh, G. M. 353.
Walter, Ph. 303, 385.
Walz, G. F. 258, 260, 263, 265,
534, 761.
Wanklyn, J. A. 605.
Warburg, O. 96, 576, 577, 580, 584,
591, 596, 598, 632, 633, 634,
635, 637, 682.
Warnecke, H. 535.
Warren, W. H. 678.
Wasmus, Th. 577, 598.
Waweren, Th. van 253.
Webank, P. 523, 641, 647.
Weber, C. O. 247.
Weber, E. H. 19.
Weber, J. 628.
Weber, O. 710, 719.
Weber, S. 38.
Weddige, A. 533.
Wedekind, E. 190.
Weedon, W. St. 310, 751.
Wegelin, F. 520, 522, 523, 524,
525, 640, 641, 646, 647, 648,
827, 828.

Wenrin 747.
Weichhold, O. 95, 602.
Weidel, H. 281, 284, 305, 503, 504,
506, 507, 509, 510, 625, 626, 628,
629, 645, 674, 678, 701.
Weigelt, C. H. 764.
Weigert, Fr. 416, 752.
Weil, A. 96, 370, 595, 605, 606.
Weiler, M. 660, 661.
Weinig, M. 303, 430.
Weinschenk, A. 338.
Weiß, L. 628.
Weiß, M. 699.
Weiß, R. 679.
Weisweiller, G. 230.
Weith, W. 689, 748.
Weizmann, Chr. 319, 326, 337, 338,
343, 348, 350, 352, 353, 354, 355,
356, 357, 358, 359, 363, 364.
Welter 178.
Wendt, G. 511.
Wenghöffer, L. 824, 825.
Wenzel, F. 284.
Werner, A. 316, 387, 402.
Wertheim, Th. 477, 758.
Weselsky, P. 159, 373.
Wessely, L. 423.
Westenberger, B. 294.
Wheeler, H. J. 215.
Wheeler, H. L. 55, 151, 604.
Wichelhaus, H. 173.
Wicke, H. 488.
Widtsoe, J. A. 216.
Wiedermann, G. 97, 187, 757.
Wiegand, E. 430.
Wieland, H. 39, 291, 292.
Wigner, J. H. 414, 415.
Wilbrand, J. 178.
Wild, W. 313, 316.
Wiley, W. B. 714.
Will, H. 259, 260, 724, 727, 746,
751, 758.
Will, W. 180, 213, 254, 284, 285,
378, 413, 414, 476, 544.
Willgerodt, C. 181, 322.
Williamson 720.

- Willm, E. 428.
 Willstätter, R. 199, 601, 620, 642,
 674, 745.
 Wilm, Th. 684.
 Wilson, Fr. D. 670, 705, 793, 795.
 Winckler, F. L. 761.
 Windaus, A. 236.
 Winkler 221.
 Winterstein, E. 260.
 Winther, A. 172, 279, 644, 710.
 Wirth, Th. 745.
 Wirthle, F. 810.
 Wischin, G. 684.
 Wislicenus, J. 420, 465.
 Wislicenus, W. 145, 210, 293, 433,
 760.
 Witt, O. N. 411, 644.
 Wittekind, A. 429.
 Wittich, W. v. 46.
 Wöhler, F. 282, 444, 458, 483, 486,
 700, 722.
 Wohl, A. 9, 149, 198, 199, 202, 209,
 211, 214, 215, 240, 242, 243, 290,
 292, 396, 423, 497, 705, 754.
 Wohlgemuth, J. 243.
 Wohmann, M. 460.
 Wolff, F. 808.
 Wolff, F. v. 391, 705, 707, 800.
 Wolff, H. 96, 241, 618, 619.
 Wolff, L. 462.
 Wollner, R. 335.
 Wolman, L. 464.
 Wormley, Th. G. 536.
 Worstall, R. A. 142.
 Woskresensky, A. 500.
 Woulfson, M. 554.
 Wright, C. R. A. 254, 486, 539.
 Wülfing, H. v. 673, 674.
 Wüsten, M. 273.
 Wundt, W. 21, 22, 47.
 Wurtz, A. 190, 193, 195, 196, 198,
 304, 412, 419, 541, 549.
 Yabuta, T. 382.
 Yong, Ch. R. 246.
 Yoshimura, K. 560, 561, 562.
 Zach, K. 198, 210, 214, 215, 216,
 217, 242, 245, 246, 247.
 Zahn, O. 374, 623.
 Zanon, B. 263.
 Zart, A. 665.
 Zeisel, S. 207, 208, 423.
 Zeitlin, M. 153.
 Zelikow, J. 197.
 Zelinsky, N. 197, 200, 576, 577,
 593, 594, 599, 600, 617.
 Zembruski, K. v. 475.
 Zemplén, G. 619.
 Zerner, Th. J. 805.
 Zernik, F. 454.
 Zeyer, N. 534.
 Ziegler, J. H. 783.
 Zikes, H. 201.
 Zincke, Th. 176, 177, 182, 186,
 204, 339, 340, 366, 427, 428, 531,
 556, 557, 570.
 Zinin, N. 381, 382.
 Zohlen, O. 546.
 Zopf, W. 40, 379, 761, 762, 763,
 764, 765, 766.
 Züblin, J. 144.
 Zürcher, H. 376.
 Zumpfe, K. 760.
 Zuntz, N. 10, 51.
 Zwaardemaker, H. 10, 17, 40.
 Zwenger, C. 255, 256, 262, 273,
 277, 278, 279, 381, 450, 540,
 723.
 Zwick, K. G. 761.

Sachregister.

- Absinthiin 257, 761.
Acenaphthenphthaloylsäure 324.
Acenaphthenphthaloylsaures Natrium 29.
Acenaphthoylbenzoësäure 324.
Acetal 34, 396.
Acetale 64, 66, 392.
Acetamid 5, 83, 656, 657.
Acetamidäthersalicylamid 667.
Acetaminophenosalicylat 448.
Acetaminophenoxyacetamid 664.
Acetaminophenylmethylacridiniumchlorid 551, 661.
Acetanilid 660.
Acetanilidsulfonsaures Natrium 28, 670.
Acetanisidid 660, 691.
Acetessig-azobenzoësäure 734.
Acetessigester-semimalonamidhydrazid 69, 655, 666.
Acetoäthylnitrat 412.
Acetobromgalaktose 244.
Acetobromglykose 244.
Acetobutylalkohol 190.
Acetochlorglykose 243, 424.
Acetocumaronoxim 295.
Acetocumaronoximessigsaures Natrium 315.
Acetol 31, 99, 185, 190.
Acetomilchsäurenitril 99, 410, 426.
Aceton 139, 755.
Acetonglycerin 397.
Acetonitril 723.
Acetonitroglykose 244.
Acetonrhamnosid 397.
Acetonylacetondiessigsäure-diäthylester 432.
Acetonylacetondiessigsäure-dimethylester 432.
Acetonylbromsaccharin 717.
Acetonylharnstoff 700.
Acetonyllävulinsäure 32, 33, 334.
Acetonylsaccharin 717, 801.
Aceton-Zuckerarten 392.
Acetophenolglykosid 244.
Acetophenoncarbonsäure 65, 316, 318, 320, 332, 365.
Acetophenonoxim 67, 80, 101, 113, 290, 295.
Acetophenonoximacetsäure 67, 113, 739.
Acetophenonoximacetsaures Natrium 29, 78, 315.
Acetophenonphenetidid 490.
Acetophenonphthaloylsäure 342.
Acetothienonoxim 290, 295.
Acetothienonoximacetsaures Natrium 70, 78, 315.
Acetothienonoximessigsäure 67, 739.
Acetoxylpropionsäure 465.
Acetoxyphenylcarbaminsäure-äthylester 684.
Acetoxyphenylnaphthophenazoniumsalze 556.
Acetoxythiocarbanilid 748.
Acetphenetidid 660.
Acettoluid 660.
Acettrimethylglutarsäure 339.
Acetyläpfelsäurediäthylester 420.
Acetyläthylphenylhydrazin 662.
Acetylalanin 671.
Acetylaminopyridin 660.
Acetylaminosalol 661.

- Acetylbenzoësäure 332, 366.
 Acetylbenzoylaconin 534.
 Acetylcampher 757, 758.
 Acetylcarbinol 190.
 Acetylchinin 511.
 Acetylcinchonin 514.
 Acetylcyanessigäthertrimethyl-
 betain 462, 544.
 Acetyldimethylisindazol 656, 661.
 Acetyldiphenylamin 660.
 Acetylentetraubromid 132.
 Acetylentetrachlorid 31, 132.
 Acetylesther quaternärer Ammo-
 niumbasen 462.
 Acetylglutarsäure 338.
 Acetylglycylglycin 672.
 Acetylharnstoff 822.
 Acetylmethylbrucin 564.
 Acetylmethylisindazol 656, 660.
 Acetylmilchsäure 465.
 Acetylmilchsäurenitril 420, 722,
 726.
 Acetyloxycaprylsäurenitril 420,
 721, 726.
 Acetyloxyisobuttersäurenitril 420,
 721, 726.
 Acetyloxyisobutyllessigsäurenitril
 420, 721, 726.
 Acetyloxyisovaleriansäurenitril
 721, 726.
 Acetyloxymethylbrenzschleim-
 säure 467.
 Acetylsaccharin 718, 802.
 Acetylsalazinsäure 761.
 Acetylsalicylsäure 115, 467.
 Acetylsalicylsäureanhydrid 465.
 Acetylsalicylsäurementholester
 444.
 Acetylsalicylsäure Salze 467.
 Acetylsalicylsäures Calcium 467.
 Acetylveratrylpseudoaconin 539.
 Acetylweinsäurediäthylester 421.
 Achillein 263, 534.
 Achilletin 534.
 Achsenzylinder 14.
 Acidogene Gruppen 118.
 Aconin 534.
 Aconitin 46, 534.
 Aconitsäuretriäthylester 406, 440.
 Acroleinalkohol 34, 188, 394.
 Acrose 221, 223.
 Acridine 550.
 Acridiniumamide 656.
 Acridinsalze 38.
 Acridylaldehyd 533.
 Acrit 225.
 Actol 369.
 Acylchinine 40, 511.
 Acylharnstoffe 698.
 Adalin 699.
 Adipinsäurediäthylester 406, 438.
 Adipinsäurenitril 34, 720, 725.
 Adonidin 263.
 Adonin 258.
 Adonit 218, 220.
 Adrenalin 278.
 Adstringierender Geschmack 23.
 Äpfelsäure 44, 45, 62, 95.
 Äsculetin 34, 89, 255, 268, 278,
 401, 464.
 Äsculin 255.
 Äthandiol 195.
 Äthylnitrooxytoluylendiamin
 155, 498.
 Äther 40, 64, 66, 392, 393.
 Ätherweinsäure 466, siehe auch
 Äthylweinsäure.
 Ätherweinsäures Baryum 466.
 Äthoxyacetsäurediäthylester 66, 405,
 431.
 Äthoxyacetylsalicylsäure 28, 407,
 467.
 Äthoxyäthylphenylendiamin
 499.
 Äthoxyalanin 587.
 Äthoxybenzamidin-chlorhydrat
 491.
 Äthoxybenzimidazol 499.
 Äthoxybenzonitril 79, 99, 113, 721,
 722, 729.
 Äthoxybenzoylbenzoësäure 80,
 327.
 Äthoxybenzoylguajacol 406, 444.
 Äthoxybenzoylkreosol 445.

- Äthoxyessigester 403.
 Äthoxykyanäthin 34.
 Äthoxylchinolinchlorid 549.
 Äthoxylstrychnin 41, 471, 542, 559.
 Äthoxylstrychninchlorid 559.
 Äthoxylstrychninjodid 559.
 Äthoxylstrychninsalze 68.
 Äthoxylstrychninsulfat 559.
 Äthoxymethenylaminophenol 494.
 Äthoxymethylbenzoylbenzoësäure 327.
 Äthoxymethyloxindol 34, 676.
 Äthoxynitrochinolin 67, 68, 87, 113, 148, 150, 160, 471, 472, 505, 507.
 Äthoxyphenylaminomethylsulfonsäure 68, 639, 641.
 Äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Baryum 30.
 Äthoxyphenylaminomethylsulfonsaures Natrium 691.
 Äthoxyphenylcarbamid 87, 99, 101, 113, 115, 685, 691, 820, siehe auch Dulcin und Sucrol.
 Äthoxyphenylenharnstoff 499, 691.
 Äthoxyphenylharnstoff 87, 99, 101, 113, 115, 685, 691, 820, siehe auch Dulcin und Sucrol.
 Äthoxyphenylharnstoffsulfonsaures Natrium 390.
 Äthoxyphenyloxaminsäureäther 665.
 Äthoxyphenylphenylamino-dihydrophentriazinsulfonsäure 648.
 Äthoxyphenylphenyldihydroaminophentriazin 523.
 Äthoxyphenylphenylnaphthotriazin 522.
 Äthoxyphenylsuccinaminsaures Natrium 657.
 Äthoxyphenylthiocarbamid 4, 87, 691, 747.
 Äthoxyphenylthioharnstoff 87, 747.
 Äthoxysaccharin 113, 704, 715.
- Äthoxytolylcarbamid 99, 113, 693, 694.
 Äthoxytolylthiocarbamid 747.
 Äthylacetessigester 432.
 Äthyläther 393.
 Äthyläthermilchsäurenitril 393.
 Äthylalkohol 185.
 Äthylallylcyanamid 727.
 Äthylallylthioharnstoff 35, 746.
 Äthylaminobenzoësäure 587, 621.
 Äthylaminocaprionsäure 83, 587, 595.
 Äthylaminophenol 28.
 Äthylaminophenylglyoxylsäure 336.
 Äthylaminotolylglyoxylsäure 336.
 Äthylamin-quecksilbercyanid 28, 723.
 Äthylamylhydroxylamin 565, 566.
 Äthylarabinsid 248.
 Äthylbarbitursäure 84, 700.
 Äthylbenzhydroximessigsäure 316.
 Äthylbenzolsulfonsäure 386.
 Äthylbenzoylbenzoësäure 342.
 Äthylbenzoylcarbinol 190, 192.
 Äthylbenzoylpropionsäure 337, 338.
 Äthylbenzoylsulfoharnstoff 749.
 Äthylbenzylaminobenzophenon-carbonsäure 330.
 Äthylbenzylaminobenzoylbenzoësäure 38, 330.
 Äthylborsäure 66, 392, 405.
 Äthylborsäureäthyläther 419.
 Äthylborsäureanhydrid 419.
 Äthylbromäthyläther 135.
 Äthylbromid 128.
 Äthylbrompropyläther 135.
 Äthylbutylhydroxylamin 566.
 Äthylbutyrat 66, 81, 405, 409, 410, 426.
 Äthylcamphersäure 406, 466.
 Äthylcarbylamin 759.
 Äthylcarbylamin-chlorhydrat 759.
 Äthylchinin 35.
 Äthylchininjodid 550.
 Äthylchinovosediacetat 422.

- Äthylchinovosid 215, 248.
 Äthylchloräthyläther 135.
 Äthylchlorhydrin 136.
 Äthylchlorid 31, 79, 128.
 Äthylchlorpropyläther 135.
 Äthylcinchoninsäureäthylbetain 542.
 Äthylcinchoninsäuremethylbetain 563.
 Äthylcinchotoxol 472, 515.
 Äthylcitronensäuretriäthylester 404, 406, 440.
 Äthylconchininhydroxyd 550.
 Äthylcrotonsäureäthylester 431.
 Äthyldiglykolamidsäure 611.
 Äthyldimethylxanthin 83, 472, 501.
 Äthyldimethylxanthin-lithiumbenzoat 501.
 Äthyldimethylxanthin-lithiumsalicylat 501.
 Äthyldimethylxanthin-natriumbenzoat 501.
 Äthyldimethylxanthin-natriumsalicylat 123, 501.
 Äthyldioxysulfocarbonat 745.
 Äthyldithiobiuret 749.
 Äthylenacetonitrat 67, 406, 408, 413.
 Äthylenacetonitril 724.
 Äthylenbenzoylcarbonsäure 342.
 Äthylenbiguanid 472, 492.
 Äthylenbisaminophenylglyoxylsäure 336.
 Äthylenbistriäthylphosphoniumhydrat 543, 566.
 Äthylenbromaceton 31, 137.
 Äthylenbromhydrin 31, 133, 189.
 Äthylenbromid 71, 77, 79, 129.
 Äthylenbromnitrat 31.
 Äthylenchlorhydrin 4, 56, 79, 133, 185, 189.
 Äthylenchlorid 31, 71, 77, 79, 129.
 Äthylenchlornitrat 412.
 Äthylenchlorojodid 71, 77, 128, 129.
 Äthylenchlorosulfid 122.
 Äthylencyanid 725.
 Äthylendiharnstoff 688.
 Äthylendinitrat 410, 414.
 Äthylenedioxytolylcarbamid 694.
 Äthylendipiperidin 484.
 Äthylendisaccharin 717, 801.
 Äthylenditolylamin 477.
 Äthylenglykol 79, 117, 194, 195.
 Äthylenglykocetobutyryn 34, 426.
 Äthylenglykoldinitrat 67, 406.
 Äthylenjodaceton 137.
 Äthylenjodhydrin 133, 185, 189.
 Äthylennitrophenoloxibenzoösäure 166.
 Äthylennitrophenoloxibenzoösäureäthylester 445.
 Äthylennitrophenoloxibenzoösäures Natrium 86, 148.
 Äthylenphenoloxibenzoösäure 400.
 Äthylenthioharnstoff 746.
 Äthylfluorid 128.
 Äthylformanilid 659.
 Äthylformiat 409, 419.
 Äthylgalaktosid 246.
 Äthylglycin 587, 590.
 Äthylglycin-chlorhydrat 590.
 Äthylglykokoll 31, 81, 587.
 Äthylglykolsäureamid 658.
 Äthylglykosid 29, 65, 117, 248.
 Äthylglyoxalindicarbonsäure 625.
 Äthylharnstoff 689.
 Äthylheptylhydroxylamin 566.
 Äthylhexantriol 206, 208.
 Äthylhexylcarbinol 186.
 Äthylidenbromojodid 128, 129.
 Äthylidenchlorid 32, 129.
 Äthylidenchlorobromid 79, 127, 129.
 Äthylidenchlorojodid 128, 129.
 Äthylidendiurethan 683.
 Äthylisoamyloxalsäureäthylester 431.
 Äthylisocyanid-chlorhydrat 759.
 Äthyljodäthyläther 135.
 Äthyljodpropyläther 135.
 Äthylkakodylsäure 391.
 Äthylmalonitril 83, 721, 724.

Äthylmethylconiniumhydrat 34.
Äthylmethylpyrrolidoncarbon-
säureamid 675.
Äthylmilchsäures Calcium 33.
Äthylnicotin 548.
Äthylnitrat 29, 67, 80, 405, 410,
412.
Äthylnitrit 67, 405, 411.
Äthylnitrolsäure 67, 79, 141, 144,
291.
Äthylnitromethylisoxazon 67,
146.
Äthylolcyclopropan 196.
Äthylolmethoxybenzol 31, 99, 191,
204.
Äthylphenacetin 660.
Äthylphenetidin 477.
Äthylphenylcyanamid 820.
Äthylphosphin 759.
Äthylphthalazin 532.
Äthylpiperin 84, 656, 664.
Äthylpropylglyoxalin 496.
Äthylquecksilberoxydhydrat 28,
760.
Äthylrhamnosid 244, 248.
Äthylrhodanid 69, 71, 740,
751.
Äthylsaccharin 716, 800.
Äthylschwefelsäures Baryum 418.
Äthylschwefelsäures Kalium 30,
66, 71, 77, 405, 409, 417, 418,
680, 741.
Äthylschwefelsäures Natrium 30.
Äthylselensäures Kalium 30, 66,
77, 405, 409, 418, 680.
Äthylsinamin 721, 727.
Äthylstrychnin 45.
Äthylsulfamidbenzoësäure 800.
Äthylsulfonäthanol 407, 415.
Äthylsulfonimid 704.
Äthylsulfonphenetidid 691, 704.
Äthyltaurin 639, 641.
Äthylthiobiuret 83, 749.
Äthyltolunitril 727.
Äthyltoluylbenzoësäure 323.

Äthylweinsäure 30, 405, 409, 413,
439, 465, 466.
Äthylxanthogensäureäthylester
410.
Äthylxanthogensäuremethylester
66, 405, 410, 436.
Agarizinsäure 382.
Agarizinsäurephenetidid 669, 691.
Agarizinsäures Lithium 35, 382.
Agarizinsäures Natrium 382.
Agathin 490.
Ageusie 52, 53.
Agoniadin 260.
Agonidin 258.
Agrostemma-Sapotoxin 263.
Agucarina 788.
Alanin 68, 81, 95, 101, 102, 116,
576, 577, 580, 581, 584, 585, 587,
588, 590, 591, 608.
Alaninamid 673.
Alaninanhydrid 681.
Alanine 579.
Alantolacton 463.
Alanylalanin 582, 584, 633.
Alanylglycin 116, 583, 584, 589,
633.
Alanylglycylleucin 637.
Alanylleucin 85, 589, 633.
Alanylleucylglycin 589, 637.
Alanylleucylisoleucin 28, 637.
Alanylserin 633.
Alanylserinanhydrid 682.
Alanyltryptophan 633.
Alanylvalin 633.
Alanylvalinanhydrid 656, 681.
Alaun 24, 26, 57.
Aldehydalkohole 189, 214.
Aldehyde 45, 753.
Aldehydglycerine 209.
Aldehydglykole 201.
Aldehydphenoxacetsäuren 311.
Aldehydphenoxacetsäures
Natrium 311.
Aldehydsäuren 316.
Aldehydsalpetärer 67, 405, 412.

- Aldol 190.
 Aldosen 219.
 Alectorsäure 761.
 Alformin 301.
 Alizarin 257.
 Alkalien 3.
 Alkalischer Geschmack 22.
 Alkaloide 65, 470.
 Alkaloidsalze 45.
 Alkohol 54.
 Alkoholäther 188.
 Alkohole 45, 54, 64, 65, 184.
 Alkohole, cyclische 227.
 Alkoholglykoside 243.
 Alkoholoxyde 198, 209, 213.
 Alkylformanilide 659.
 Allantoin 700.
 Allochrysoketoncarbonsäure 331.
 Aloisoleucin 68, 96, 580, 581, 582, 598.
 Allokaffursäure 68, 69, 686, 700.
 Allophansäureäther 440, 685, 697.
 Allophansäureamylenhydratester 698.
 Allophansäureester 683.
 Allophansäureeugenolester 698.
 Allophansäureglycerinester 698.
 Allophansäureglykolester 698.
 Allophansäureisoamylester 697.
 Allophansäurephenylester 698.
 Alloxan 35, 64, 700.
 Alloxanaminobenzoessäuresulfid 68, 71, 93, 623, 639, 643, 741.
 Alloxansäure 30, 41, 69, 686, 688.
 Allylbenzamid 662.
 Allylcyanamid 727.
 Allylcyanid 36, 724.
 Allyldithiobiuret 750.
 Allylendibromid 130.
 Allylfluorid 128.
 Allylglycin 68, 590.
 Allylglykosid 248.
 Allyliminokohlensäurediphenylester 490.
 Allylin 36, 384.
 Allyljodid 128.
 Allylmalonitril 725.
 Allylnitrat 34.
 Allylnitrit 405, 411.
 Allylnitrolsäure 144.
 Allyloxyphenylcarbamid 693.
 Allyloxytolylcarbamid 694.
 Allyloxyvalerolacton 463.
 Allylphenol 269.
 Allylthioharnstoff 746.
 Allylthiouramidozimtsäure 306, 749.
 Aloin 29, 65, 245, 257.
 Aloinose 4, 212.
 Alstonidin 534.
 Aluminiumacetat 298, 301.
 Aluminiumformiat 298, 301.
 Aluminiumisovalerianat 298, 302.
 Aluminiumsulfat 57, 59.
 Aluminiumtartrat 31, 298, 368, 370.
 Alypin 456, 481.
 Amarin 27, 28, 40, 86, 472, 496.
 Amarogene Gruppen 118.
 Amarsäure 27, 382.
 Amarythrin 27, 29.
 Ameisensäure 28, 44, 45, 300.
 Ameisensäureäthylester 36, 419.
 Ameisensäuredichloräthylester 36, 419.
 Amethylcamphophenolsulfonsäure 385.
 Amide 65, 69, 655.
 Amidine 470, 490.
 Amidoxime 65, 289, 290.
 Amidoxylbittersäure 608.
 Amidoxylcapronsäure 608.
 Amidoxylcaprylsäure 608.
 Amidoxylessigsäure 608.
 Amidoxylisovaleriansäure 608.
 Amidoxylphenylpropionsäure 608.
 Amidoxylvaleriansäure 608.
 Amine 65, 67, 118.
 Aminoacetobrenzcatechin 289.
 Aminoacetondiäthylsulfon-chlorhydrat 415.
 Aminoacetondiamylsulfon-chlorhydrat 32, 416, 461, 474.
 Aminoacetophenon 475, 755.

Aminoacetylphenetidid-chlorhydrat
657, 661.
Aminoacetylaminocarboxy-
benzoylbenzoësäure 360.
Aminoacetylaminomethylbenzoyl-
benzoësäure 360.
Aminoäthoxylpropionsäure 68,
592.
Aminoäthylanisat-bromhydrat 28,
453.
Aminoäthylmercaptan-chlor-
hydrat 67, 71, 109, 415, 473,
739, 740, 741.
Aminoäthyl-toluylat-bromhydrat
28, 453.
Aminoanisolcarbamid 69, 81, 107,
686, 687, 691, 692.
Aminoanisolharnstoff 69, 81, 107,
686, 687, 691, 692.
Aminoazimidobenzoësäure 738.
Aminoazobenzol 110.
Aminoazobenzoldisulfonsäure 644.
Aminoazobenzolsulfonsäure 29, 68,
69, 110, 639, 643, 731, 735, 741.
Aminoazobenzolsulfonsäures
Natrium 71, 384.
Aminoazotoluolsulfonsäure 735.
Aminobenzamid 475, 663.
Aminobenzoësäure 30, 68, 87, 121,
579, 585, 586, 587, 588, 621, 639.
Aminobenzoësäureäthylester 28.
Aminobenzoësäure-sulfat 621.
Aminobenzolsulfonsäure 786.
Aminobenzonitril 69, 81, 93, 108,
721, 722, 729.
Aminobenzoylbenzoësäure 359,
366.
Aminobenzoylbenzoylbenzoësäure
366.
Aminobenzoylchinin-chlorhydrat
512.
Aminobenzoylharnstoff 699.
Aminobenzylmercaptan 34.
Aminobenzylmercaptan-chlor-
hydrat 474, 742.
Aminobenzylsulfonsäuren 392.

Aminobrenzweinsäure 599.
Aminobrenzweinsäure 588, 611.
Aminobrompyridoncarbonsäure
68, 586, 628, 658.
Aminobuttersäure 68, 81, 85, 95,
98, 576, 578, 585, 587, 588, 592,
609, 610.
Aminobuttersäureanhydrid 583,
682.
Aminobutyramid 673.
Aminobutyrylaminobuttersäure
634.
Aminobutyrylglycin 634.
Aminocampher 67, 471, 472, 475,
757.
Aminocaprinsäure 68, 81, 587,
594, 595, 610.
Aminocarbonsäuren 65, 68, 85,
575.
Aminochlorbenzoylbenzoësäure
360.
Aminochlorpropionsäure 68, 592.
Aminocycloheptancarbonsäure 68,
81, 587, 600.
Aminocyclohexancarbonsäure 68,
81, 577, 587, 588, 599.
Aminodiäthyllessigsäure 68, 81, 587,
598.
Aminodiazobenzoësäure 734.
Aminodiazobenzolimid 69, 737,
738.
Aminodihydrophentriazin-sulfon-
säuren 92.
Aminodinitrodiphensäure 77, 175,
308.
Aminodioxybenzol 281.
Aminodioxyvaleriansäure 68, 614.
Aminodiphensäure 309.
Aminodiphenylbiguanid 494.
Aminodiphenyldihydrophentriazin
519, 520, 827.
Aminodiphenyldihydrophentri-
azindisulfonsäure 828.
Aminodiphenyldihydrophentri-
azintrisulfonsäure 828.
Aminodulcin 824.

- Aminoessigsäure 590; siehe auch Glykokoll.
 Aminoglykoheptonsäure 68, 96, 589, 612, 618, 619.
 Aminoglykokoll 658.
 Aminoheptan 473.
 Aminoheptylsäure 68, 610.
 Aminoheptansäure 594.
 Aminoisobuttersäure 68, 577, 587, 593.
 Aminoisobutyllessigsäure 96, 595.
 Aminoisopropylanisat-bromhydrat 453.
 Aminoisopropylbenzol 475.
 Aminoisovaleriansäure 29, 68, 85, 96, 576, 588, 593, 594, 609.
 Aminomercaptan-chlorhydrat 29, 471.
 Aminomercaptobuttersäure-chlorhydrat 34, 610, 742.
 Aminomethoxyphenylglyoxylsäure 336.
 Aminomethyläthyllessigsäure 68, 81, 587, 594.
 Aminomethyläthylpropionsäure 33.
 Aminomethyldichlorbutanon-chlorhydrat 471, 473.
 Aminomethylglykosid 65, 245.
 Aminomethylglykosid-bromhydrat 240, 242, 471.
 Aminomethylglykosid-chlorhydrat 28, 242, 471.
 Aminomethylhexyllessigsäure 598.
 Aminomethylmalonsäure 610.
 Aminomethylnitrosalsaures Kalium 291.
 Aminonaphtholdisulfonsäure 35, 644.
 Aminonaphthophenazonium-chlormethylat 554.
 Aminoxybenzoësäuremethylester 406, 458, 459.
 Aminoxybuttersäure 68, 81, 85, 585, 587, 588, 613, 617, 619.
 Aminooxycaprionsäure 619.
 Aminoxychinolyläthan 510.
 Aminoxydiphensäure 309.
 Aminoxyisobuttersäure 85, 98, 587, 588, 617, 657.
 Aminoxy-naphthoylebenzoësäuren 363.
 Aminoxypropionsäure 616.
 Aminoxyvaleriansäure 68, 81, 587, 588, 614, 619.
 Aminophellandren 34, 475.
 Aminophenetol 475.
 Aminophenetolcarbamid 69, 81, 686, 687, 691, 692.
 Aminophenetolharnstoff 69, 81, 686, 687, 691, 692.
 Aminophenoxylessigsäure 624.
 Aminophenylalanin 68, 107, 585, 588, 603, 687.
 Aminophenylaminophenylloxysulfodihydronaphthotriazin 653.
 Aminophenylarsinsaures Natrium 391.
 Aminophenylazimide 87, 109, 732.
 Aminophenylchinolin-sulfat 36, 509.
 Aminophenylendiphenyltetra-triazan 519.
 Aminophenylphenylnitrophenyl-tetra-triazan 520.
 Aminophenylglutarsäure 624, 630.
 Aminophenylglyoxylsäure 336.
 Aminophenylhydrazin 475.
 Aminophenylmethylacridinium-nitrat 551.
 Aminophenylmilchsäure 624.
 Aminophenyl-naphthophenazoniumbromid 555.
 Aminophenyl-naphthophenazoniumsalze 555.
 Aminophenylphenylaminodihydro-phen-triazinsulfonsäure 648.
 Aminophenylphenyldihydroaminophentriazin 522.
 Aminophenylphenyldihydro-naphthotriazin 529.
 Aminophenylphenyloxysulfodihydronaphthotriazin 653.
 Aminophenyltartronsäure 624.

- Aminophosphorsäure 57.
 Aminopiperonaloxim 295.
 Aminopropionsäure 68, 85, 98, 576,
 578, 579, 591, 608.
 Aminopropylanisat-bromhydrat
 28, 453.
 Aminopyridin 504.
 Aminosaccharin 69, 107, 687, 715.
 Aminosäureamide 673.
 Aminosäuren 10, 45, 55, 94, 117,
 299, 470, 576.
 Aminosalicylsäure 66, 68, 91, 108,
 368, 369, 374, 579, 588, 623, 624.
 Aminostrychnin 540.
 Aminosucrol 107, siehe auch
 Aminophenetolcarbamid.
 Aminosulfonal 415, 461.
 Aminosulfonal-chlorhydrat 67, 71,
 108, 405, 408, 415, 471, 474, 740.
 Aminosulfonsäuren 65, 68, 639.
 Aminothiophenol 38.
 Aminotolunitril 69, 81, 93, 108,
 721, 722, 729.
 Aminotoluylbenzoësäure 68, 329,
 360.
 Aminotolylglyoxylsäure 336.
 Aminotriazobenzol 737.
 Aminotriskaidäkansäureäthylester-
 chlorhydrat 453.
 Aminovaleriansäure 68, 81, 85,
 576, 577, 581, 587, 593.
 Ammoniak 43, 46.
 Ammoniakalaun 57.
 Ammoniumbasen 68, 118, 541.
 Ammoniumbicarbonat 58.
 Ammoniumbromid 61.
 Ammoniumcamphorat 303.
 Ammoniumchlorid 43, 60, 61.
 Ammoniumcitrat 371.
 Ammoniumfluorid 58.
 Ammoniumformiat 300.
 Ammoniumionen 61.
 Ammoniumoxalat 303.
 Ammoniumsulfat 57, 61.
 Ammoniumverbindungen 65, 543.
 Ammonshorn 16.
 Amygdalin 251.
 Amygdalinamidoxim 251, 296.
 Amygdalinsäureäthylester 33, 444.
 Amylacrylsäurenitril 724.
 Amylalkohol 186.
 Amylen 5.
 Amylenchlorosulfid 33, 139, 744.
 Amylenglykol 117.
 Amylenhydrat 186.
 Amylenhydratglykosid 117, 248.
 Amylglycerin 117, 207.
 Amylnitrat 31.
 Amylolphenol 193, 270.
 Amyloxyphenylcarbamid 693.
 Amylschwefelsaures Blei 29, 384.
 Amylum 234.
 Amylxanthogensäure 406.
 Amylxanthogensaures Kalium 469.
 Amyrol 187.
 Anästhesingruppe 409.
 Anäthol 66, 80, 393, 398.
 Analgen 507, 665.
 Anemonin 305.
 Anethol 66, 80, 85, 86, 393, 398.
 Anetholglykol 204.
 Angelicalactone 462.
 Angelicasäure 35, 300, 303.
 Anglicasäureäthylester 66, 97, 405,
 410, 430.
 Anhydrodinitrophenoldimethyl-
 sulfoniumhydroxyd 570.
 Anhydroformaldehydurethan 683.
 Anhydroglykodiainobenzol 532.
 Anhydroglykose 29, 210.
 Anhydrographolid 463.
 Anhydromethylglykosid 244, 247.
 Anhydronitrokresoldimethyl-
 sulfoniumhydroxyd 570.
 Anhydropentamethylolhydroxy-
 valeriansäurelacton 235.
 Anhydrosorbit 29, 214.
 Anilin 475.
 Anilinomalonäther 404, 406, 438.
 Anilinomalonsäurediäthylester
 404, 406, 438.
 Anisaldehyd 754.
 Anisaldoxim 67, 87, 97, 290, 294,
 392.

- Anisaldoximacetsäure 67, 113.
 Anisaldoximacetsaures Natrium
 87, 314.
 Anisaldoximessigsäure 67, 113.
 Anisaldoximessigsäures Natrium
 87, 314.
 Anisalkohol 99, 191.*
 Anisin 472, 496.
 Anisol 110.
 Anisolcarbamid 4, 69, 81, 107, 310,
 452, 686, 687, 691, 693.
 Anisolcarbaminsäuremethylester
 684.
 Anisolharnstoff 4, 69, 81, 107, 310,
 452, 686, 687, 691, 693.
 Anisolphthaloylsäure 66, 318, 319,
 320, 327, siehe auch Methoxy-
 benzoylbenzoësäure.
 Anisolsulfonsäure 387.
 Anisonitril 31, 69, 79, 99, 113, 114,
 720, 721, 722, 728, 729.
 Anisoylbenzoësäure 318, 319, 320,
 327, siehe auch Methoxybenzoyl-
 benzoësäure.
 Anisoylchinin 512.
 Anisoylguajacol 406, 444.
 Anisoylkreosol 444.
 Anisoylsuperoxyd 760.
 Anissäureäthylester 444.
 Anissäureaminoäthylester-brom-
 hydrat 409, 474.
 Anissäureaminoisopropylester-
 bromhydrat 409, 474.
 Anissäureaminopropylester-brom-
 hydrat 409, 474.
 Anissäuremethylester 444.
 Anisylaminoäthylester-brom-
 hydrat 84, 471, 472.
 Anisylaminoisopropyläthylester-
 bromhydrat 84, 471, 472.
 Anisylaminopropylester-brom-
 hydrat 84, 471, 472.
 Anisylharnstoff 81, 107, 310, 452,
 686, 687, 691, 693, siehe auch
 Methoxyphenylharnstoff.
 Anisylmethylketoxim 296.
 Anol 65, 86, 268, 269.
- Anomalien des Geschmackssinnes
 52.
 Anosmien 22.
 Anthracenphthaloylsäure 324.
 Anthracenphthaloylsaures
 Natrium 30.
 Anthrachinon 110, 384.
 Anthrachinonsulfonsaures
 Natrium 387.
 Anthrachinoylbenzoylbenzoësäure
 345.
 Anthranilsäure 68, 103, 120, 148,
 153, 154, 579, 588, 621, 783, 785,
 786.
 Anthrapurpurindiacetat 423.
 Anthroylbenzoësäure 324.
 Antidiabetin 788.
 Antimondiisoamyl 759.
 Antimonkaliumtartrat 368.
 Antimonpentasulfid 57.
 Antimontetramethylumhydrat
 568.
 Antimontriäthyljodid 569.
 Antimontriäthyloxyd 543, 568.
 Antimontriäthyloxyd-antimon-
 oxyd 568.
 Antimontriäthylsulfid 82, 569.
 Antimontriisoamyl 759.
 Antimontriisoamylchlorid 569.
 Antimontriisoamylnitrat 569.
 Antimontriisoamyloxyd 33, 569.
 Antimontrimethyl 759.
 Antimontrimethylbromid 77, 568.
 Antimontrimethylchlorid 77, 568.
 Antimontrimethyljodid 77, 568.
 Antimontrimethyloxybromid 568.
 Antimontrimethyloxychlorid 568.
 Antimontrimethyloxyd 543, 568.
 Antimontrimethyloxyjodid 568.
 Antimontrimethylsulfid 82, 568.
 Antipyrin 517.
 Antipyrin-amygdalat 518.
 Antipyrinchlorid 519, 557.
 Antipyrin-salicylat 123, 518.
 Apigenin 256.
 Apiin 256.
 Apiose 256.

- Apioseglykoseapigenin 256.
 Apochinin 514.
 Apocinchonin 515.
 Aponal 683.
 Apopseudoaconitin 539.
 Arabinamin 32, 67, 97, 108, 241.
 Arabinodiaminobenzoësäure 500,
 630.
 Arabinodiaminobenzol 472, 499.
 Arabinodiaminotoluol 472, 499.
 Arabinon 230.
 Arabinose 4, 95, 211, 212, 214, 230.
 Arabinosäthylmercaptal 744.
 Arabinosediacetamid 69, 242, 659.
 Arabinoseresorcin 252.
 Arabinosetetraacetat 97, 407, 410,
 424.
 Arabinosetrimethylenmercaptal
 744.
 Arabinosidoglykonsäure 250.
 Arabiose 230.
 Arabit 219.
 Arbutin 252.
 Arecain 472, 483.
 Arginin 620.
 Argyrenetin 66, 761.
 Argyrescin 258.
 Argyrin 29, 761.
 Aribin 534.
 Aricin 28, 534.
 Aristochin 513.
 Armoricasäure 761.
 Arnicin 761.
 Arrhenal 28, 391.
 Arsenäthylumjodid 567.
 Arsendiäthylsäure 391.
 Arsentriäthylbromid 567.
 Arsentriäthylsulfid 567.
 Arsinsäuren 64, 384.
 Arsoniumbasen 541, 542.
 Arsoniumverbindungen 64, 567.
 Arterenol 278.
 Articulatsäure 761.
 Asaprol 30, 71.
 Asebotin 258.
 Asellin 534.
 Asklepiadin 263.
 Asparagine 9, 68, 69, 95, 96, 580,
 587, 589, 598, 599, 655, 656, 674,
 675.
 Asparaginsäure 94, 95, 578, 581,
 590, 610.
 Asparaginsäureester 582.
 Asparagylalanin 638.
 Asparagylglycin 583.
 Aspidospermatin 534.
 Aspidospermin 534.
 Aspidotannin 534.
 Athamanthin 761.
 Atherospermin 534.
 Atisin 534.
 Atophan 629.
 Atoxyl 5, 391.
 Atraktylin 65, 245, 263.
 Atraktylsäure 23, 30, 65, 71, 245,
 263, 741.
 Atrarsäure 450.
 Atropin 46, 94, 457, 484.
 Atropinmethylobromid 68, 471, 542,
 547.
 Aucubin 258.
 Auramin 482.
 Aurantia 184.
 Aurantiamarinsäure 27, 761.
 Aurichlorid 57.
 Aurochlorid 58.
 Azimidobenzolsulfonsäure 738.
 Azimidonaphthalinsulfonsäure 738.
 Azimidosulfonsäuren 741.
 Azimidoverbindungen 69, 118, 556,
 731.
 Azoanissäurenaphtholsulfonsäure
 35.
 Azobenzoësäurenaphthol 35.
 Azobenzoësäurephenolsulfonsäure
 35.
 Azoimidphenole 268.
 Azosulfonsäuren 741.
 Azoverbindungen 69, 731, 732.
 Azoxyverbindungen 731.
 Azoxyzimtsaures Silber 306, 732.
Baptigenin 257.
 Baptisin 257.

- Barbaloin 257.
 Barbitursäure 64, 298, 700.
 Baryumacetat 301.
 Baryumbromid 57.
 Baryumchlorid 57.
 Baryumformiat 300.
 Baryumhydroxyd 62.
 Baryumionen 61.
 Baryumisovalerianat 302.
 Basen 469.
 Bebeerin 534.
 Benzalacetophenonoximacetsaures
 Natrium 30, 315.
 Benzalacetophenonoximessigsäure
 67.
 Benzalacetophenonoximessigsäures
 Natrium 30, 315.
 Benzaldehyd 251.
 Benzaldehyddicarbonsäure 364.
 Benzaldehyd-natriumbisulfit 385.
 Benzaldehydsulfonsäure 787,
 788.
 Benzaldiacetonamin 478.
 Benzaldoximacetsäure 67, 104, 106,
 113, 313.
 Benzaldoximacetsaures Natrium
 80.
 Benzaldoximessigsäure 67, 104,
 106, 113, 313.
 Benzamid 662.
 Benzamidosemicarbazid 697.
 Benzamidsulfochlorid 781.
 Benzamidsulfonsäure 670, 697, 703,
 781, 795, 798.
 Benzamidsulfonsäure Salze 705.
 Benzamidsulfonsäures Ammonium
 390.
 Benzenylamidoximessigsäure 316.
 Benzenylaminothiophenol 495.
 Benzenyldiäthylphenylendiamin
 542, 548.
 Benzenyldimethylphenylendiamin
 120, 542, 548.
 Benzenyldioxytetrazotsäure 731,
 732.
 Benzenyldioxytetrazotsaures
 Kalium 69, 731, 732.
 Benzenylisoamylphenylendiamin
 498.
 Benzhydroldicarbonsäure 383.
 Benzhydroltricarbonsäure 383.
 Benzidinsulfon 110, 476, 643, 751.
 Benzidinsulfonsäure 71, 642.
 Benzidinsulfonsulfonsäure 68, 110,
 639, 642, 741, 751.
 Benzilcarbonäure 364.
 Benzilsäure 23, 33, 368, 381.
 Benzimidazol 470, 488, 548.
 Benzkreatin 586, 622.
 Benzkreatinin 470, 502.
 Benzochinonessigsäure 334.
 Benzoësäure 305, 782.
 Benzoësäurechloräthylester 441.
 Benzoësäurechlorsulfinid 797.
 Benzoësäuredisulfid 785.
 Benzoësäureester 402, 403.
 Benzoësäureselenonimid 679.
 Benzoësäuresulfinid 298, 708, 768,
 788; siehe auch Saccharin.
 Benzoësulfinsäure 784.
 Benzoësulfochloride 769, 778, 779,
 781, 782.
 Benzoëweinsäurediäthylester 441.
 Benzoinoxim 295.
 Benzolazochrysoidin 736.
 Benzolsulfonsäure 45.
 Benzoltrichlorhydrin 211.
 Benzonaphthol 441.
 Benzonitril 98, 108, 113, 727.
 Benzophenoncarbonäure 320.
 Benzophenondicarbonäure 65,
 325, 343, 367.
 Benzophenondicarbonäure-
 isoxazon 297.
 Benzophenonoxim 101, 295.
 Benzophenonoximacetsaures
 Natrium 30, 315.
 Benzophenonoximessigsäure 67.
 Benzophenonoximessigsäures
 Natrium 30, 315.
 Benzophenonsulfonsäure 392.
 Benzosol 442.
 Benzoylacetonebenzylcarbonäure
 339.

Benzoylaconin 534.	B
Benzoylacrylsäure 337.	B
Benzoylalanin 580, 591.	B
Benzoylameisensäure 334.	B
Benzoylaminoäthoxychinolin 507, 665.	B
Benzolyaminobenzoësäure 359.	B
Benzoylaminobuttersäure 580.	B
Benzoylaminocaprinsäure 580.	B
Benzoylaminosäuren 580.	B
Benzoylaminozimtsäure 578.	B
Benzoylarbutin 252.	B
Benzoylasparaginsäure 580.	
Benzoylbenzoësäure 29, 65, 106, 113, 117, 316, 320, 365, 366.	B
Benzoylbenzoësäuren 316, 118, 319.	B
Benzoylbenzoësäures Natrium 83.	B
Benzoylbrenztraubensäure 337.	E
Benzoylcarbonsäureacetessigester 342.	E
Benzoylchinin 511.	E
Benzoylcinchonin 514.	E
Benzoyldimethoxybenzoësäure 355.	E
Benzoyldimethylketolbromid 34, 441.	E
Benzoyldiphenylsulfon 796.	
Benzoylekgoninäthylester 35, 406, 410, 458.	F
Benzoylekgoninbromäthylester 35, 458, 484.	F
Benzoylekgoninisobutylester 35, 406, 410, 458, 484.	F
Benzoylekgoninmethylester 410, 458.	F
Benzoylekgoninpropylester 35, 406, 410, 458, 484.	F
Benzoylessigcarbonsäure 332.	F
Benzoylessigsäure 337.	F
Benzoyleugenol 442.	F
Benzoylglutaminsäure 580.	
Benzoylglutarsäure 339.	
Benzoylglycerin 122, 407, 441.	I
Benzoylglykolsäure 466.	I
Benzoylglykosid 35.	I
Benzoylguajacol 406.	I

- Benzylbarbitursäure 701.
 Benzylcinchoninsäurebetain 563.
 Benzylformanilid 659.
 Benzylgalaktosid 246.
 Benzylglykosid 35, 102, 250.
 Benzylidenkollidindicarbonsäure 627.
 Benzylälvulinsäureoxim 297.
 Benzylmalonsäure 307.
 Benzylxyphenylcarbamid 693.
 Benzylxytolylcarbamid 694.
 Benzylsaccharin 717, 801.
 Benzylsulfonimid 704.
 Benzylsulfonmethylnitramid 704.
 Berberin 558.
 Berberonsäure 628.
 Bergenin 761.
 Bernsteinsäure 45, 62.
 Bernsteinsäurediäthylester 438.
 Bernsteinsäurenitril 725.
 Beryll 27.
 Berylliumchlorid 61.
 Berylliumisovalerianat 302.
 Berylliumoxalat 298, 303.
 Berylliumsälze 57, 59.
 Berylliumsulfat 61.
 Berylliumvalerianat 298.
 Betain 68, 81, 471, 542, 560.
 Betaincarbonsäure 565.
 Betaincarbonsäureamid 565.
 Betaine 65, 68, 118, 541, 543, 560, 575.
 Betaorcin 65, 80, 280.
 Betaorcinolcarbonsäuremethyl-
 ester 450.
 Betol 448.
 Betonicin 95, 471, 542, 561.
 Betulin 761.
 Betulinamarsäure 761.
 Bichinolyldisulfonsäure 645.
 Bichinolylin 510.
 Bichloramylnitrit 411.
 Bihydrochinon 65, 286.
 Biliansäure 334.
 Biphenylazobicarbonylphenylen-
 diamin 523.
 Biphenyldimethylsäure 307.
 Bipyridyl 504.
 Bisazimidobenzol 31.
 Bisbromisovalerianylglycerin 406,
 429.
 Bisbromisovalerianylhydrochinon
 406, 429.
 Bishexahydrotetrazin 479.
 Bisjodisovalerianylhydrochinon
 406, 429.
 Bisoxypiperidonspirane 676.
 Bistetramethylsulfon 416.
 Bittersäure 766.
 Bittersalz 27.
 Bitterstoffe 761.
 Bixin 761.
 Blausäure 50, 55, 251, 722.
 Blei 23.
 Bleiacetat 24, 30, 80, 298, 300,
 301.
 Bleichlorid 57.
 Bleiformiat 30, 80, 298, 300, 301.
 Bleisovalerianat 80, 298, 300,
 302.
 Bleipropionat 80, 298, 300, 301.
 Bleisälze 59.
 Bleizucker 54.
 Boldin 258.
 Boldoglykosid 258.
 Borax 57.
 Borneol 28, 188, 757.
 Borneolcarbonat 434.
 Borneolglykosid 117, 249.
 Borneolisovalerianat 428.
 Bornesit 185, 228, 247.
 Bornyval 428.
 Boroverdin 484.
 Borsäureäthylester 82, 405, 410,
 417.
 Borsäureester 402, 417.
 Borsäurementholester 417.
 Borsäuren 383.
 Borsäurepropylester 82, 405, 410,
 417.
 Bortrimethylammoniak 35, 473.
 Brasilin 5, 65, 267, 286, 287.
 Brasilinsäure 356.
 Brechweinstein 30, 371.

- Brenzcatechin 267, 268, 269, 272, 273, 277, 369, 408.
 Brenzcatechinacetsäure 310, 312.
 Brenzcatechinacetsäurelacton 464.
 Brenzcatechindimethyläther 115.
 Brenzcatechinglykolsäure 33.
 Brenzcatechinmethyläther 271.
 Brenzschleimsäureamid 69, 655, 662.
 Brenzschleimsäureäthylester 34, 406, 409, 443.
 Brenztraubensäure 333.
 Brenzweinsäure 303.
 Brenzweinsäureanhydrid 65, 299, 300, 304.
 Brenzweinsäurediäthylester 406, 438.
 Brenzweinsäureimid 33, 678.
 Brenzweinsäurenitril 725.
 Bromacetanilid 787.
 Bromacetylamino benzoylbenzoësäure 347.
 Bromacetylamino carboxybenzoylbenzoësäure 348.
 Bromacetylamino methylbenzoylbenzoësäure 347.
 Bromacetylsalicylsäure 28, 467.
 Bromäthylacetat 66, 137, 407, 408, 410, 411, 420.
 Bromäthylalkohol 133.
 Bromäthylenoxyd 29, 66, 77, 135, 395.
 Bromäthylnitrat 67, 137, 407, 409, 412.
 Bromäthylsaccharin 716, 801.
 Bromal 753.
 Bromallylnitrat 32, 67, 85, 126, 137, 413.
 Bromallylphenyläther 34.
 Bromanilinsulfonsäure 787.
 Bromanisolphthaloylsäure 354.
 Brombehensaures Calcium 302.
 Brombehensaures Magnesium 302.
 Brombehensaures Strontium 302.
 Brombenzaldehyd 754.
 Brombenzoylbenzoylsäure 346, 348.
 Bromcampfersulfonsaures Ammonium 385, 757.
 Bromdiäthylacetylarnstoff 699.
 Bromdioxynaphthoylbenzoësäure 359.
 Bromdiphensäuredibromid 307.
 Bromessigsäurechloräthylester 428.
 Bromhydrin 134, 201.
 Bromhydroxyhexan 134.
 Bromhydrozimtsäure 576, 577.
 Bromionen 62.
 Bromisobuttersäureäthylester 429.
 Bromisocapronsäure 576, 577.
 Bromisocapronyltriglycylleucin 672.
 Bromisocapronylvalin 671.
 Bromisovaleriansäure 576.
 Bromisovalerianylborneol 5, 66, 402, 411, 429.
 Bromisovalerianylguajacol 406, 429.
 Bromisovalerianylisborneol 429.
 Bromisovalerylarnstoff 687, 698.
 Bromisovalerylvalin 671.
 Bromjodäthan 77.
 Bromkondurit 185, 220, 228.
 Brommesitylenglykol 205.
 Brommethoxymethylbenzoylbenzoësäure 355.
 Brommethoxybenzoylbenzoësäure 352.
 Brommethylthiazolcarbonsäureester 67, 77, 112, 405, 409, 460, 687.
 Bromomorphid 487.
 Bromnitranilin 67, 73, 150, 151.
 Bromnitrobenzoësäure 147, 162.
 Bromnitrochinolinchlormethylat 543, 549.
 Bromnitrochinolinjodäthylat 542, 549.
 Bromnitrochinolinjodmethylat 542, 543, 549.
 Bromnitroisohexanol 143.
 Bromnitroisopentan 141.
 Bromnitropropanol 28, 142.
 Bromoform 31, 71, 77, 130.

- Bromphenylisonitroacetamid 67, 145.
 Bromphenylisonitroacetonitril 67, 145.
 Bromphenylisonitroacetonitrilnatrium 87.
 Bromphenylnitroacetamid 67, 145.
 Bromphenylphenyldihydronaphthotriazin 528.
 Brompikrotoxininsäure 765.
 Brompropandiol 201.
 Brompropionsäure 576.
 Brompropionylleucylglycin 33, 672.
 Bromsaccharin 29, 69, 72, 703, 704, 712.
 Bromsaccharin, Baryumsalz 712.
 Bromsaccharin, Calciumsalz 712.
 Bromsaccharin, Silbersalz 712.
 Bromtetranitrophenol 147, 183.
 Bromtoluolphthaloylsaures Natrium 30.
 Bromtoluylbenzoësäure 72, 322.
 Bromtyrosin 604.
 Bromural 698.
 Brucin 534.
 Brucinoxid 559.
 Brucindimethylsulfat 559.
 Brucinonsäure 534.
 Bryonin 258.
 Bryopogonsäure 40, 761.
 Bumelia dulcifera 53.
 Butandiol 195, 196.
 Butannitrimethylnitrit 725.
 Butantetrol 212.
 Butantriol 31, 206, 207.
 Butenylglycerin 117, 207, 301.
 Buttersäure 18, 44, 301.
 Buttersäureäthylester 29, 301.
 Buttersäurepropylester 301.
 Butylalkohol 186.
 Butylcarbinol 186.
 Butylchloral-antipyryn 518.
 Butylchloralhydrat 10, 34, 72, 206, 753.
 Butylcrotonitril 724.
 Butylendiphenyldiamin 34.
 Butylenglykol 32, 195, 301.
 Butylglykosid 248.
 Butylhypnal 518.
 Butylnitrat 31, 32, 67, 80, 85, 405, 410, 412.
 Butylnitrolsäure 144.
 Butylxyolphthaloylsaures Natrium 29.
 Butyramid 29, 69, 301, 655, 658.
 Butyrin 35, 407, 426.
 Butyrophenoncarbonsäure 340.
 Butyrylglutarsäure 338.
 Buxin 28, 40, 534.
Cadmium 23.
 Cadmiumbromid 58.
 Cadmiumchlorid 57.
 Cadmiumformiat 30, 299, 300.
 Cadmumpicolinat 299.
 Cadmiumsalicylat 299, 373.
 Cadmiumsalze 59.
 Calciumacetat 33, 301.
 Calciumhydroxyd 62.
 Calciumhypophosphit 57.
 Calciumionen 61.
 Calciumisovalerianat 302.
 Calciumlactat 369.
 Calciumnitrat 57.
 Calciumtartrat 370.
 Cäsiumhalogenide 57.
 Caincasäure 263.
 Caincin 263.
 Camphenchromylchlorid 66, 757, 760.
 Camphenglykol 200, 757.
 Camphenilolglykosid 249.
 Campher 26, 34, 384, 757.
 Campheräthylsäure 757.
 Campheroximacetsaures Natrium 315, 757.
 Camphersäure 32, 303, 757.
 Camphersäureäthylester 33, 82, 406, 409, 410, 439, 466, 757.
 Camphersäureäthylimidäthylimidin 491, 757.
 Camphersäureanhydrid 299, 304, 757.

- Camphersäurediäthylester 82, 406, 409, 410, 439.
 Camphersäuredimethylester 82, 406, 409, 410, 438.
 Camphersäuredisantalolester 34, 439, 757.
 Camphersäureguajacolester 406, 439, 757.
 Camphersäuremethylester 33, 82, 406, 409, 410, 438, 757.
 Camphersäuresantalolester 34, 439, 757.
 Camphersäuretetrachloräthylester 139, 439, 757.
 Camphersäure Salze 303, 757.
 Camphersulfonsäure 303, 384.
 Camphidon 754, 755, 757.
 Camphocarbonsäureäthylester 403, 405, 434, 757.
 Camphoräthylimid-äthylimidin 491, 757.
 Camphoraminsäure 32, 669.
 Camphoraminsaures Ammon 304, 757.
 Camphoransäure 371.
 Camphylsulfonsaures Baryum 71.
 Camphylsulfonsaures Blei 71.
 Cantharidin 38.
 Caprarsäure 34, 761.
 Caprin 595.
 Capronitril 69, 720, 721, 724.
 Caprylaldehyd 753.
 Caprylsäureoctylester 428.
 Caprylschwefelsäure Salze 417.
 Capsacutin 535.
 Capsaicin 535.
 Caramelan 230, 234.
 Carbamid 687.
 Carbamidoglycylglycinamid 69, 686, 699.
 Carbamidophenoxacetsäure 310.
 Carbamidothiophenoldisulfid 495, 745.
 Carbaminbenzolsulfonsäure 795.
 Carbaminbenzolsulfonsaures Ammon 793.
 Carbaminsäureäthylester 683.
 Carbaminsäureamylenhydrateter 683.
 Carbaminsäureisopropylester 683.
 Carbaminsäuremethylester 683.
 Carbazoldiphthaloylsäure 345.
 Carboallylphenylimid 768.
 Carbodibenzamsäurediäthylester 452, 694.
 Carbolsäure 269.
 Carbolutidinsäure 73.
 Carbonsäureäthylester-saccharin 718.
 Carbonsäuren 64, 65, 297.
 Carbonylcyano-chrysoidin 523.
 Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 35, 298, 723.
 Carbopimelinsäuretriäthylester 403, 405, 436.
 Carbopyrotritisäure 307.
 Carboxäthylbenzoyldimethyltetramcarbonsäureäthylester 434.
 Carboxäthylglycin 671.
 Carboxäthylphenylbiguanid 472.
 Carboxäthylsalicylsäureanhydrid 465.
 Carboxaminbenzoësäureäther 452.
 Carboxybenzoylindonoglyoxalin 364.
 Carboxylphenylaminodihydrophentriazin 68, 586.
 Carboxymethoxyphenoxacetsäure 312.
 Carboxyphenylphenylaminodihydrophentriazin 631.
 Carbylamine 759.
 Carminsäure 382.
 Carpain 116, 401, 465, 586, 619.
 Carpamsäure 68, 116, 465, 586, 619.
 Carpilin 535.
 Carthamin 762.
 Cascarillin 762.
 Cathidin 535.
 Cathin 535.
 Cellobiose 231.
 Cellulose 231.

- Cellulose 230, 234.
 Ceratophyllin 450.
 Cerberin 258.
 Cerebrin 261.
 Cereinsäure 263.
 Ceroxydsalze 57.
 Cetrarin 762.
 Cetrarsäure 762.
 Cetratasäure 762.
 Cetylglykosid 249.
 Cevadin 535.
 Chamälerin 262.
 Chavicol 86, 269.
 Chavicolmethyläther 393, 399.
 Chebulinsäure 66, 368, 379, 409, 469.
 Chelerythrin 535.
 Chelidonin 535.
 Chinaalkaloide 505, 511.
 Chinaldin 505.
 Chinaldincarbonsäuremethylbetain 564.
 Chinamin 40, 535.
 Chinaphilin 762.
 Chinaphthol 511.
 Chinasäure 239.
 Chinasäureäthylester 403, 405, 431.
 Chinazolin 532.
 Chindolinjodäthylat 558.
 Chindolinjodmethylat 558.
 Chinicin 514.
 Chinid 66, 382, 409, 462, 463.
 Chinidin 85, 472, 514.
 Chinin 20, 21, 25, 45, 47, 50, 53, 85, 94, 461, 472, 511.
 Chinin-acetylsalicylat 511.
 Chinin-anhydromethylencitrodialicylat 511.
 Chinin-aspirin 511.
 Chininbisulfat 24.
 Chinincarbonat 513.
 Chinincarbonsäureäthylester 40.
 Chinincarbonsäureanilid 28.
 Chininchlorhydrat 19, 24, 25, 43.
 Chininformiat 511.
 Chinin-guajacolsulfonat 511.
 Chininkohlensäureacetamino-phenylester 512.
 Chininkohlensäureäthylester 512.
 Chininkohlensäureanilid 513, 685.
 Chininkohlensäurebenzylester 513.
 Chininkohlensäurebrenzcatechin-ester 513.
 Chininkohlensäurechlorid 512.
 Chininkohlensäurenitrophenylester 512.
 Chininkohlensäurephenetidid 513, 685.
 Chininkohlensäurephenylester 56, 512.
 Chininkohlensäurethymolester 513.
 Chinin-naphtholsulfonat 511.
 Chinin-novospirin 511.
 Chinin-saccharin 29, 123, 511.
 Chininsulfat 42, 43, 51.
 Chininsulfonsaures Baryum 645.
 Chinit 29, 95.
 Chinite 185, 199, 228.
 Chinoform 511.
 Chinolin 472, 505, 506.
 Chinolinbasen 548.
 Chinolincarbonsäure 629.
 Chinoline 470, 502, 505, 739.
 Chinolinjodmethylate 55.
 Chinolinmethylnitrat 548.
 Chinolinsulfocarbonsäure 629.
 Chinolinsulfonsäure 644.
 Chinolinsulfonsäuren 639, 741.
 Chinolsäure 509.
 Chinolylacetophenoncarbonsäure 341.
 Chinolyglycerinsäure 630.
 Chinondihydrodicarbonsäureester 450.
 Chinontetrahydrür 98, 754, 757.
 Chinophenol 507.
 Chinotoxin 514.
 Chinovabitter 244.
 Chinovasäure 40, 310.
 Chinovin 261.
 Chinovit 29, 248.
 Chinovitdiacetat 422.
 Chinovose 211, 212, 215, 248.

- Chinoxalin 488, 553.
 Chiratin 263.
 Chitaminsäure 615.
 Chitenin 535.
 Chitose 209, 210.
 Chloracetanilid 38.
 Chloracetokresol 38.
 Chloracetophenoncarbonsäure 339.
 Chloracetopyrogallol 38.
 Chloracetylbenzoësäure 339.
 Chloracetylglutaminsäure 672.
 Chloracetylglutamylglycin 672.
 Chloracetylglutamylglycid-
 äthylester 405, 441.
 Chloracetylserin 672.
 Chloracetyltriglycylglycin 672.
 Chloräthylalkohol 133.
 Chloräthylbenzoat 34, 138, 407,
 441.
 Chloräthylbromacetat 138.
 Chloräthylbutyrat 138, 407, 426.
 Chloräthylchloracetat 138.
 Chloräthylenoxyd 29, 66, 77, 79,
 135, 395.
 Chloräthylnitrat 67, 137, 406, 409,
 412.
 Chloral 54, 753.
 Chloralalkoholat 31, 136, 189, 384.
 Chloralamid 72.
 Chloralaminooxybenzoësäure-
 methylester 452.
 Chloralamylalkoholat 36.
 Chloralamylenhydrat 26, 136, 189,
 384.
 Chloralanin 587.
 Chloralantipyryn 28, 472, 518.
 Chloralbromisovaleramid 659.
 Chloralchinaldin 506.
 Chloralcyanhydrat 720, 725.
 Chloralformamid 72, 658.
 Chloralhydrat 72, 206, 753.
 Chloralimid 72.
 Chlorallyljodid 130.
 Chloralmethylimidazol 497.
 Chloralose 72, 97, 393, 398.
 Chloralthiobenzamid 120, 746.
 Chloralverbindungen 72.
 Chloral-Zuckerarten 392.
 Chloraminobenzoësäure 32, 72, 587,
 622.
 Chloraminophenylnaphthophen-
 azoniumbromid 555.
 Chloranthracencarbonsäure 306.
 Chlorazosuccinsäure 301.
 Chlorbenzoësäure 797.
 Chlorbenzonitril 798.
 Chlorbenzophenoncarbonsäure 321.
 Chlorbenzoylbenzoësäure 72, 321,
 348.
 Chlorbenzoylchlorbenzoësäure 349.
 Chlorbenzoylchlorid 796.
 Chlorbrenzschleimsäureäthylester
 34, 406, 444.
 Chlorbromäthan 77, 129.
 Chlorbromhydroxypropan 134, 189.
 Chlorbrommethan 31.
 Chlorbromnitrit 32, 413.
 Chlorbrompropylnitrat 137, 407,
 413.
 Chlorbutandiol 201.
 Chlorbuttersäure 301.
 Chlorbutylenglykol 134, 195, 200,
 201.
 Chlorbutyronitril 724.
 Chlorcapronitril 724.
 Chlorcarbäthamid 69, 72, 126, 140,
 655, 659.
 Chlorcarbäthamsaures Ammon
 140.
 Chlorcarboxybenzoylbenzoësäure
 347.
 Chlorchinolinjodmethylat 549.
 Chlorcumarin 38.
 Chlordibromacetylbenzoësäure 340.
 Chlordibrommethan 127, 130.
 Chlordibrompropan 131.
 Chlordinitrobenzoësäure 174.
 Chlordinitrohydrin 67, 406, 414.
 Chlordinitrophenol 171.
 Chloressigsäure 45.
 Chloressigsäureäthylester 428.
 Chloressigsäurechloräthylester 428.
 Chloressigsäureoctylester 428.
 Chlorhelicin 253.

- Chlorhexylen 129.
 Chlorhydrin 32, 101, 115, 133, 134, 195, 200, 201.
 Chlorhydrochinon 31, 65, 72, 267, 268, 282.
 Chlorhydroxyhexan 79, 133, 134.
 Chlorhydroxypropan 133.
 Chloriminosulfobenzoësäure 397.
 Chlorionen 62.
 Chlorisobutylacetonitril 724.
 Chlorisobutylalkohol 79, 134.
 Chlorisocrotonsäureäthylester 34, 409, 430.
 Chlorisocrotonsäuremethylester 34, 409, 430.
 Chlorisopropylacetonitril 724.
 Chlorisopropylalkohol 32, 79, 133, 185, 189.
 Chlorjodäthan 77.
 Chlorjodpropan 130.
 Chlorjodpropylen 130.
 Chlorkohlensäureisopropylester 428.
 Chlormethansulfonsaures Baryum 35, 384.
 Chlormethylal 136, 396.
 Chlormethylsulfonsaures Blei 31, 71, 77, 384.
 Chlormethylsulfonsaures Silber 30, 71, 77, 384.
 Chlormethylthiazolcarbonsäure-äthylester 67, 77, 112, 405, 409, 460, 687.
 Chlornaphthol 28, 271.
 Chlornaphthoylbenzoësäuren 348.
 Chlornitranilin 67, 72, 108, 147, 150, 151.
 Chlornitroäthan 141.
 Chlornitroaminophenol 29, 67, 72, 75, 153, 156.
 Chlornitrobenzoësäure 147, 162.
 Chlornitrobenzol 67, 72, 86, 108, 111, 114, 147, 148, 149, 150.
 Chlornitrobenzolsulfonsäure 111, 167.
 Chlornitroharmin 537.
 Chlornitroisohexan 142.
 Chlornitroisopentan 141.
 Chlornitromethylpropan 141.
 Chlornitrophenol 147.
 Chlornitrophenole 38.
 Chloroacetylglycerin 420.
 Chloroform 18, 20, 22, 40, 54, 71, 77, 79, 130.
 Chloromethylcyclohexancarbonsäureäthylester 430.
 Chloroxaminäther 138.
 Chloroximidoessigsäure 292.
 Chloroxynaphthoylbenzoësäure 356.
 Chloroxysulfonaphthoylbenzoësäure 357.
 Chlorphenolcarbonat 434.
 Chlorphenolsalicylate 446.
 Chlorphenylalanin 29, 68, 72, 578, 585, 587, 588, 603.
 Chlorphenylglycerinäther 205.
 Chlorphenylguanidin-nitrat 491.
 Chlorphenylphenyldihydro-naphthotriazin 527.
 Chlorpropandiol 201.
 Chlorpropylenbromid 127, 131.
 Chlorpropylenglykol 201.
 Chlorpropylenglykolacetat 407, 420.
 Chlorpropylenglykoläthyläther 36, 136, 189.
 Chlorpropylenglykoldinitrat 137.
 Chlorresorcin 36, 72, 268, 279.
 Chlorsaccharin 29, 69, 72, 704, 712, 797.
 Chlorsalicin 252.
 Chlorsalicintetraacetat 407, 425.
 Chlorsalicylaldehyd 5, 270.
 Chlorsaligenin 252.
 Chlorstrychnin 45.
 Chlortetranitrophenol 147, 183.
 Chlortoluolphthaloylsaures Natrium 29.
 Chlortoluolsulfonaminomethylbenzoylbenzoësäure 347.
 Chlortoluylbenzoësäure 72, 321, 346, 349.

- Chlortrimethylenglykol 134, 200,
 201.
 Choanen 17.
 Cholalsäure 5, 29, 66, 372.
 Cholalsäure Salze 30.
 Cholamin 475.
 Choleinsäure 5, 372.
 Cholsäure 372.
 Chorda tympani 15, 16.
 Chrysaminsäure 184.
 Chrysoidin-chlorhydrat 827.
 Chrysophansäure 53.
 Cichoriumglykosid 258.
 Cinchamidin 537.
 Cinchomeronsäure 626.
 Cinchonamin 515, 535.
 Cinchonamin-methylhydroxyd 558.
 Cinchonin 515.
 Cinchonidin 94, 461, 515.
 Cinchonidincarbonat 515.
 Cinchonidinkohlensäureäthylester
 515.
 Cinchonidinkohlensäurechlorid
 515.
 Cinchonidinkohlensäurephenetidid
 515, 685.
 Cinchonin 45, 94, 461, 514.
 Cinchonin-aminophenylarseniat
 514.
 Cinchoninsäure 629.
 Cinchoninsäureäthylbetain 563.
 Cinchoninsäurebenzylbetain 563.
 Cinchoninsäuremethylbetain 542,
 563.
 Cinchoninsulfonsaures Baryum
 645.
 Cinchotoxin 515.
 Cinnamylchinin 512.
 Cinnamylglykosid 251.
 Cinnamylsalicylsäureanhydrid 465.
 Cinnamyltetramethyldiamino-
 äthylisopropylalkohol 456.
 Citraconsäure 32, 97, 304.
 Citraconsäureanhydrid 99, 304.
 Citronelloglykosid 249.
 Citronensäure 25, 28, 44, 45, 62,
 371.
 Citronensäureäthylisoamylester
 406.
 Citronensäuretriäthylester 406, 440.
 Citronensäuretrithioäthylester 403,
 440.
 Cnicin 762.
 Cobaltcyanwasserstoffsäure 298,
 723.
 Cocain 10, 35, 46, 54, 94, 116, 406,
 458, 484, 586.
 Cocaose 218, 224.
 Codamin 40, 535.
 Coffein 82, 472, 500.
 Coffeinsulfonsäure Salze 645.
 Colchicin 45, 461, 535, 661.
 Colocyntihin 258.
 Colombosäure 382.
 Columbaminjodid 535.
 Concheiramin-methylhydroxyd
 559.
 Conchinin 94, 514, 535.
 Concusconin-methylhydroxyd 558.
 Condurangin 258.
 Conessin 535.
 Coniferin 253.
 Coniferylalkohol 253.
 Coniin 478.
 Convallamarin 27, 65, 244, 245,
 263.
 Convolvulin 262.
 Coriamyrtin 263.
 Cornin 762.
 Corydalin 488.
 Cosaprin 670.
 Cotoin 281.
 Crossopterin 535.
 Crotonalcyanhydrin 725.
 Crotonylsulfocyanat 751.
 Crotonylsulfid 744.
 Crotylalkohol 186.
 Cryophin 661.
 Cryptogenin 35.
 Cryptopin 34.
 Crystallose 788.
 Cubebin 192, 399.
 Cumarin 5, 26, 34, 401, 406, 463.
 Cumarsäure 285, 369, 381.

- Cumidin 475.
 Cumolphthaloylsaures Natrium 30.
 Cumolsulfonsaures Natrium 29.
 Cuprarsäure 762.
 Cuprein-chinin 514.
 Curangin 261.
 Curarin 535.
 Curin 533, 535, 559.
 Cuscamin 536.
 Cusconin 536.
 Cusconinsalze 34.
 Cusparidin 536.
 Cusparidin-jodmethylat 560.
 Cusparin 536.
 Cusparin-jodmethylat 560.
 Cyan 64, 722.
 Cyanacetcyanessigester 432.
 Cyanacetessigester 403, 726.
 Cyanacetessigester-kalium 405, 726.
 Cyanacetophenoncarbonsäure 339.
 Cyanäthyläther 393, 726.
 Cyanalpropionat 426.
 Cyanaminobenzylalkohol 69, 93,
 192, 721, 722, 730.
 Cyanaminophenylharnstoff 69, 93,
 686, 690, 721, 730.
 Cyananilin 41, 491, 623.
 Cyananilin-chlorhydrat 68, 471,
 491.
 Cyananisidin 491.
 Cyanbenzolsulfochlorid 69, 71, 114,
 716, 721, 728, 741, 752, 779, 787,
 798.
 Cyanbenzolsulfonamid 787, 799.
 Cyanbenzolsulfonanilid 799.
 Cyanbenzolsulfonsäure 703, 787,
 798.
 Cyanbenzolsulfonsaures Ammon
 779, 796.
 Cyanbutyramid 659, 721, 727.
 Cyancarboxaminobenzoësäure 68,
 93, 622.
 Cyaniminodicarbonsäurediäthyl-
 ester 698, 727.
 Cyanisobutylacetamid 659, 721,
 727.
 Cyanisopropylcarbinolacetat 420.
 Cyanisopropylcyanessigester 726.
 Cyanisovaleramid 659, 721,
 727.
 Cyanisovaleriansäureäthylester
 405, 432, 726.
 Cyankalium 33.
 Cyanoäthylmethylanilin 482, 621,
 730.
 Cyanobenzylanthranilsäure 35, 621,
 643, 722, 730.
 Cyanobenzylsulfanilsäure 621, 643,
 722, 731.
 Cyanobenzylsulfanilsaures Kalium
 35.
 Cyanomethyläthylanilin 482, 621,
 730.
 Cyanphenetidin 491.
 Cyanphenol 32, 69, 103, 274, 721,
 722, 728.
 Cyanphenole 86, 268, 720.
 Cyanpropionamid 659, 721, 726.
 Cyanpropionsäureäthylester 85,
 432, 722, 726.
 Cyanpropylalkohol 725, 726.
 Cyanpseudoluidostyriol 504.
 Cyanurtriäthyl 36, 531.
 Cyanvaleramid 659, 721, 727.
 Cyanwasserstoffsäure 50, 55.
 Cyclamin 262.
 Cyclamose 234.
 Cyclogeraniolglykosid 249.
 Cycloheptanol 187.
 Cyclohexandiol 29, 185, 199, 228.
 Cyclohexandioläthyläther 188,
 394.
 Cyclohexandiolmethyläther 188,
 394.
 Cyclohexanolglykosid 249.
 Cyclohexylaminoessigsäure 599.
 Cyclopentanoncarbonsäureäthyl-
 ester 433.
 Cyclopropancarbonsäurenitril 724.
 Cymenolmethyläther 399.
 Cymolsulfonsäure 741.
 Cymolsulfonsaures Baryum 71.
 Cystein 581, 583.
 Cytisin 531.

- Dambonit** 185, 228, 247.
Dambose 227.
Daphnetin 89, 255, 268, 279, 401, 464.
Daphnin 255.
Datiscetin 257, 279.
Datiscin 256.
Dehydrochloral-antipyrin 518.
Dehydrocholsäure 334.
Dehydroindigobisulfid 71, 384, 386, 623, 741.
Delphinin 34, 536.
Delphinodin 536.
Delphocurarin 536.
Desoxalsäureäther 403, 405, 437.
Desoxybenzoincarbonsäure 332, 339, 366.
Desoxybenzoincarbonsäures Natrium 29.
Desoxybenzoindicarbonsäure 341.
Desoxycholsäure 372.
Desoxystrychnin 540.
Dextrose 45, 221.
Dextrin 233, 234.
Dextrine 234.
Diacetamid 658.
Diacetaminophenazoniumbromid 571, 661.
Diacetonadonit 397.
Diacetonalkohol 190.
Diacetonarabit 397.
Diacetondulcit 397.
Diacetonerythrit 397.
Diacetyldaldol 190.
Diacetylanthranilsäuremethylester 452, 661.
Diacetylhydrochlorapoconchinin 535.
Diacetylmeso-weinsäurenitril 67, 69, 96, 408, 410, 413, 422, 439, 721, 722, 725.
Diacetylmethylenglykol 421.
Diacetylorcin 31, 80.
Diacetylresorcin 30, 80.
Diacetyltraubensäurenitril 410, 422, 722, 725.
Diacetyltriformylaloin 257, 406, 407, 419, 423.
Diacipiperazine 575.
Diäthoxalsäureäthylester 36, 431.
Diäthoxybenzoylbenzoësäure 354.
Diäthoxybernsteinsäureäthylesterureid 688.
Diäthoxyppyridin 101, 503.
Diäthylacetessigester 432.
Diäthylätherglyoxylsäureäthylester 431.
Diäthyläthylbenzylsulfam 707.
Diäthylaminobenzalsemicarbazid 490, 697.
Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure 330.
Diäthylaminobenzoylbenzoësäure 68, 330.
Diäthylaminobromisovaleryloxylisobuttersäureäthylesterchlorhydrat 34, 456.
Diäthylaminooxyäthoxychinolyäthan 510.
Diäthylaminooxyisobuttersäure 68, 81, 98, 587, 618.
Diäthylaminophenol 36, 275, 481.
Diäthylaminophenylglyoxylsäure 336.
Diäthylarsinsäure 32.
Diäthylbarbitursäure 83, 121, 687, 701, 740.
Diäthylbenzylsulfon 391.
Diäthylborsäureäthylat 417.
Diäthylbromacetamid 34, 658.
Diäthylcetrol 762.
Diäthylconiin 34.
Diäthylconiniumhydroxyd 546.
Diäthylidiketopiperazin 682.
Diäthylidioxyaceton 31, 66, 392, 393.
Diäthylidiphenylharnstoff 102, 689.
Diäthylenalkohol 29.
Diäthylendisulfidthetin 119, 570.
Diäthylendisulfidthetinbromid 32, 570.
Diäthylenglykol 198, 384.

- Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat 33, 404, 409, 453, 471, 481.
 Diäthylglykose 244, 248.
 Diäthylglyoxylsäureamid 33, 657, 568.
 Diäthylharnstoff 69, 81, 85, 98, 102, 685, 686, 687, 688, 689.
 Diäthylhydroxylamin 565.
 Diäthylidenthioharnstoff-ammoniak 747.
 Diäthylisoamylamin 480.
 Diäthylmalonamid 665.
 Diäthylmalonsäuredimethylamid 666.
 Diäthylmalonsäureureid 699.
 Diäthylphenylcarbinolsulfonsäure-äthylamid 705.
 Diäthylphenylcarbinolsulfonsäure-methylamid 706.
 Diäthylphosphorsäure 405.
 Diäthylprotocetrarsäure 762.
 Diäthylsulfondiäthylmethan 415.
 Diäthylsulfondimethylmethan 415.
 Diäthylthiobarbitursäure 121, 740, 750.
 Diäthylthiophosphorsäure 32, 419.
 Diäthyltoluolazammoniumjodid 542, 556.
 Dialanylalanin 68, 586, 637.
 Dialkylphenylcarbinolsulfonsäure-äthylamid 800.
 Dialkylphenylcarbinolsulfonsäure-methylamid 800.
 Diallyldibromid 35.
 Diallyldichlorhydrin 35.
 Diallyloxyphenylcarbamid 694.
 Diaminoadipinsäure 620.
 Diaminoanisoylbenzoësäure 360.
 Diaminobenzoësäure 624.
 Diaminocaprinsäure 578.
 Diaminodiphensäure 309.
 Diaminodiphenyläthylbenzyl-sultam 707.
 Diaminodiphenylsulfid 38.
 Diaminokorksäure 28, 620.
 Diaminophenazoniumbromid 571.
 Diaminophenylglutarsäure 624, 630.
 Diaminopimelinsäure 620.
 Diaminopikrinsäure 77, 147.
 Diaminosäureester 582.
 Diaminosäuren 582.
 Diaminosebacinsäure 28, 620.
 Diaminostilbendisulfonsäure 787, 788.
 Diaminotoluylbenzoësäure 360.
 Diaminotrinitrophenol 179.
 Diaminotrioxydodekansäure 620.
 Diamylanilinphthaloylsaures Natrium 31.
 Diamylose 230.
 Diamyloxyphenylcarbamid 694.
 Dianilidopikrinsäure 77, 147, 180.
 Dianilidotrinitrophenol 77, 147, 180.
 Dianisylbis-phenylsulfodihydro-naphthotriazin 652.
 Dianisylcarbamid 686, 691, 694.
 Dianisylguanidin 472, 492, 691.
 Dianisylharnstoff 686, 691, 694.
 Diarbutin 252.
 Diarylsulfid-dimethylsulfat 542.
 Diazimidobenzoësäure 738.
 Diazoaminobenzol 102, 732.
 Diazoaminomethan 731, 732.
 Diazoaminoverbindungen 731.
 Diazoazobenzolsulfonsäure 736.
 Diazobenzolimid 109.
 Diazomethan 39.
 Diazonitrophenol 29, 67, 106, 149, 158, 268.
 Dibebeerinxylylenammoniumbromid 35, 559.
 Dibenzoylaloïn 257, 442.
 Dibenzoylbenzoësäure 325, 343.
 Dibenzoylbenzoldicarbonsäure 344.
 Dibenzoylenbenzoësäure 345.
 Dibenzoylmesitylsäure 344.
 Dibenzoylsalicin 253, 407, 442.
 Dibenzoyltrimesinsäure 344.

- Dibenzoyluvitinsäure 344.
 Dibenzylarsinsäure 33, 391.
 Dibenzylmalonsäure 307.
 Dibenzylmethylal 66, 392, 396.
 Dibenzylphosphin 759.
 Dibenzyltoluolazammoniumchlorid 557.
 Diborsäureäthylpentaäthylat 417.
 Dibromäthylacetat 138, 420.
 Dibromäthylalkohol 133, 189.
 Dibromangelicasäure 41.
 Dibrombehensaures Calcium 302.
 Dibrombehensaures Magnesium 302.
 Dibrombehensaures Strontium 302.
 Dibrombutancarbonsäure 302.
 Dibromcoriamyrtin 264.
 Dibromdiäthylaminobenzoylbenzoësäure 361.
 Dibromdiallyl 130.
 Dibromdiazobenzolsulfonsäure 735.
 Dibromdimethylaminobenzoylbenzoësäure 361.
 Dibromdioxybenzoylbenzoësäure 326.
 Dibromdioxybenzoylbenzoësäures Natrium 29.
 Dibromdiphensäure 77, 307, 308.
 Dibromfluorhydrin 31, 131.
 Dibromhexin 34, 130.
 Dibromjodmethan 32, 128, 130.
 Dibromkondurit 217.
 Dibrommalonamid 69, 139, 655, 665.
 Dibrommethyläther 32, 66, 77, 136, 395.
 Dibrommethyläthylelessigsäure 302.
 Dibrommethyläthylelessigsaures Kalium 65, 300.
 Dibromnitrophenol 67, 73, 76, 149, 156, 157, 176.
 Dibromoxybenzoylbenzoësäure 66, 73, 325.
 Dibrompentan 79, 130.
 Dibromphenolsalicylate 446.
 Dibromphenylalanin 30, 68, 73, 585, 588, 603.
 Dibrompikrinsäure 77, 147; siehe auch Dibromtrinitrophenol.
 Dibrompikroerythrin 36, 450.
 Dibrompropiophenoncarbonsäure 340.
 Dibrompropylen 85, 126, 130.
 Dibrompyridintricarbonsäure 33, 628.
 Dibromsantonin 463.
 Dibromtoluylbenzoësäure 347.
 Dibromtrinitrophenol 179; siehe auch Dibrompikrinsäure.
 Dibutylcarbinol 186.
 Dibutyrylorcin 80.
 Dicarboxäthylharnstoff 69, 405, 440, 683, 685, 686, 697, 698.
 Dicarboxybenzoyldioxynaphthalin 357.
 Dichinolinmethylsulfat 550.
 Dichinolyl-sulfat 36, 510.
 Dichloracetylbenzoësäure 339.
 Dichloracetyltetrachlorbenzoësäure 340.
 Dichloräthan 77.
 Dichloräthylacetat 420.
 Dichloräthylal 136, 396.
 Dichloräthyldisulfid 32, 66, 71, 139, 740.
 Dichloräthylen 130.
 Dichloräthylformiat 185, 126, 138, 419.
 Dichloräthylsulfid 139, 744.
 Dichloraminosulfobenzoësäure 798.
 Dichlorbenzolsulfonamid 705.
 Dichlorbenzoylbenzoësäuren 349.
 Dichlorbenzoylchlorbenzoësäure 349.
 Dichlorbromacetylbenzoësäure 340.
 Dichlorbromäthan 131.
 Dichlorbromdimethylbenzoylbenzoësäure 350.
 Dichlorbromoxynaphthoylbenzoësäure 358.
 Dichlorbutylenglykol 135, 201.

- Dichlordesoxybenzoincarbonsäure 341.
 Dichlordiäthylaminobenzoylbenzoësäure 361.
 Dichlordimethylaminobenzoylbenzoësäure 360.
 Dichlordimethylbenzoylbenzoësäure 350.
 Dichlordioxybenzoylbenzoësäure 353.
 Dichlordiphenylthioharnstoff 748.
 Dichloressigsäureoctylester 428.
 Dichlorfluorhydrin 131.
 Dichlorhexan 30, 130.
 Dichlorhexylenglykol 135, 201.
 Dichlorhydrochinon 36, 72, 268, 282.
 Dichlorhydroxypropan 133, 189.
 Dichlorisoamylnitrit 136.
 Dichlorisopropylmethylat 34, siehe auch Methylendichlordiisopropyläther.
 Dichlorisopropylnitrat 32, 67, 85, 137, 406, 410, 413.
 Dichlorjodäthan 32, 128, 131.
 Dichlorjodmethan 128, 130.
 Dichlormethoxytoluylbenzoësäure 354.
 Dichlormethylacetat 66, 85, 126, 138, 419.
 Dichlormethyläther 32, 66, 77, 136, 395.
 Dichlormethylal 136, 396.
 Dichlormethylformiat 408, 411.
 Dichlormethylsulfonsaures Kalium 384.
 Dichlornitronaphthoësäure 163.
 Dichlornitrophenol 72, 88, 148, 149, 157.
 Dichlornitrosodimethylaminobenzoylbenzoësäure 361.
 Dichloroxyaminonaphthoylbenzoësäure 363.
 Dichloroxydiäthylaminobenzoylbenzoësäure 362.
 Dichloroxynaphthoylbenzoësäure 358.
 Dichloroxytoluylbenzoësäure 353.
 Dichlorphenol 269, 421.
 Dichlorphenolacetat 31, 66, 408, 421.
 Dichlorphenolsalicylate 446.
 Dichlorphenylphenylsulfooxydihydronaphthotriazin 653.
 Dichlorpikrinsäure 77, 147.
 Dichlorpropionsäureäthylester 66, 138, 411, 429.
 Dichlorpropylalkohol 36, 133, 189.
 Dichlorpropylen 32, 130.
 Dichlorsalicin 252.
 Dichlorsaligenin 252.
 Dichlorsantonin 463.
 Dichlortotuylbenzoësäure 347.
 Dichlortrinitrophenol 179.
 Dicinchonin 536.
 Didymsulfat 57.
 Dierythroseimid 240.
 Diffusionskoeffizienzen 45.
 Diformin 407, 419.
 Digallussäure 23, 30, 66, 260, 299, 368, 369, 379, 405, 406, 409, 469.
 Digentisinsäure 383.
 Digitalin 262.
 Diglycerin 213, 384.
 Diglycerylmethylal 66, 213, 392, 396.
 Diglycinimid-chlorhydrat 674.
 Diglycylglycin 636.
 Diglycylglycinmethylester 584.
 Diglykodiainobenzol 489.
 Diglykolamidsäure 611.
 Diglykolamidsaures Zink 299.
 Diglykolsäurechininester 513.
 Diglykolsäurediäthylester 31, 66, 403, 405, 432, 439.
 Diglykolsäurediamid 665, 674.
 Diglykolyldisalicylsäure 407, 467.
 Dihydrazostilbendisulfonsäure 788.
 Dihydrobenzaloxim 67, 97, 293.
 Dihydrobrucinonsäure 534.
 Dihydrocarveolglykol 200.
 Dihydrocarveolglykosid 249.
 Dihydrocarvonylcyanessigäther 403, 405, 434, 726.

- Dihydrochinon 267, 269.
 Dihydrocuminyllamin 475.
 Dihydroharmin 537.
 Dihydrokollidindicarbonsäureester 502.
 Dihydrophenyliminoäthoxytetrahydronaphthotriazin 530.
 Dihydroresorcin 190.
 Dihydroxybutan 31, 195.
 Diisoamylamin 476.
 Diisoamylaminbenzoylbenzoësäure 68, 330.
 Diisoamylidendiphenamin 482.
 Diisoamyloxalsäureäthylester 431.
 Diisoamylphenylcarbinolsulfonsäureäthylamid 706.
 Diisoamylphenylcarbinolsulfonsäuremethyramid 706.
 Diisoamylphosphorige Säure 419.
 Diisobutenyldichlorhydrin 135, 201.
 Diisobutenyldioxyd 395.
 Diisobutyl 753.
 Diisoeugenol 283.
 Diisopropylbarbitursäure 701.
 Diisopropylharnstoff 689.
 Diisopropylhydroxylamin 35, 565.
 Diisopropylphenylcarbinolsulfonsäureäthylamid 705.
 Diisopropylphenylcarbinolsulfonsäuremethyramid 706.
 Diisovalerin 407, 427.
 Dijoddiphensäure 308.
 Dijoderucasäureäthylester 431.
 Dijodnitrophenol 73, 156, 157.
 Dijodphenole 373.
 Dijodphenolsalicylat 447.
 Dijodresorcinsulfonsäures Kalium 388.
 Dijodsalicylsäure 66, 73, 368, 373.
 Dijodsalicylsäuremethylester 448.
 Dijodsalicylsäurephenylester 448.
 Dijodsalol 406, 448.
 Dijodtaririnsäure 302.
 Diketoexamethylen 757.
 Diketopiperazine 582, 583, 586, 655, 680.
 Dilävulinsäurediäthylester 405, 432.
 Dilävulinsäureester 405, 432.
 Dileucylcystin 638.
 Dileucylglycylglycin 638.
 Dimannit 230.
 Dimethoxybenzoylbenzoësäure 66, 90, 320, 328, 329.
 Dimethoxybenzoylbenzoësäures Natrium 29.
 Dimethoxybenzoylpropionsäure 338.
 Dimethoxybernsteinsäuremethylesterureid 688.
 Dimethoxyheptanol 394.
 Dimethoxymethylbenzoylbenzoësäure 355.
 Dimethoxynaphthoylebenzoësäure 359.
 Dimethoxyphenazoniumchlorid 554.
 Dimethoxyphenazoniummethylester 572.
 Dimethoxyphenylxanthyliumcarboxymethylestersalze 573.
 Dimethoxypropiophenoncarbon-säure 342.
 Dimethylacetaminonaphthacridiniummethylester 553, 661.
 Dimethylacetaminophenyl-naphthacridiniummethylester 553, 661.
 Dimethylacetessigester 432.
 Dimethylacrylsäure 29, 65, 115, 300, 303, 724.
 Dimethylacrylsäureäthylester 405, 430.
 Dimethylacrylsäuremethylester 115.
 Dimethylacrylsäurenitril 724.
 Dimethyläthylbenzylsulfam 707.
 Dimethyläthylcarbinol 186.
 Dimethyläthylcarbinolchloral 36.
 Dimethyläthylenglykol 195, 196.
 Dimethyläthylpentandiol 198.
 Dimethyläthylpiperazin 478.
 Dimethyläthylpyridin 472, 503.

- Dimethyläthylpyridindicarbon-
säure 627.
- Dimethylaminoäthylphenyl-
benzoylcarbinol-chlorhydrat
454, 480.
- Dimethylaminoantipyrin 518.
- Dimethylaminoazobenzolsulfon-
säure 644.
- Dimethylaminobenzal-semicarb-
azon 28, 471, 490, 697.
- Dimethylaminobenzophenon-
carbonsäure 329.
- Dimethylaminobenzoylbenzoë-
säure 68, 104, 106, 316, 318,
329.
- Dimethylaminobenzoyloxyiso-
buttersäure 455, 466, 586.
- Dimethylaminobenzoyloxyiso-
buttersäureäthylester 28, 455.
- Dimethylaminobenzoyloxyiso-
buttersäuremethylester-chlor-
hydrat 455.
- Dimethylaminobenzoyloxyiso-
buttersäurepropylester-brom-
hydrat 455.
- Dimethylaminobromisovaleryl-
oxyisobuttersäureäthylester 35.
- Dimethylaminobromisovaleryloxy-
isobuttersäureäthylester-chlor-
hydrat 456.
- Dimethylaminochinolin-chlor-
hydrat 509.
- Dimethylaminodimethyläthyl-
benzoylcarbinol-chlorhydrat
454, 480.
- Dimethylaminodimethyläthyl-
cinnamylcarbinol-chlorhydrat
454, 480.
- Dimethylaminodimethyläthyliso-
valerylcarbinol-chlorhydrat 454,
480.
- Dimethylaminodimethylisoamyl-
benzoylcarbinol-chlorhydrat
454, 481.
- Dimethylaminomethylbenzyl-
benzoylcarbinol-chlorhydrat
454, 480.
- Dimethylaminomethylnaphtha-
cridiniumchlorid 552.
- Dimethylaminonaphthacridinium-
nitrat 553.
- Dimethylaminonitrobenzoyloxy-
isobuttersäureäthylester-jod-
hydrat 456.
- Dimethylaminooxyisobuttersäure
68, 81, 98, 455, 458, 586, 587,
617, 619.
- Dimethylaminophenol 35, 275, 481.
- Dimethylaminophenyläthyl-
carbinol 482.
- Dimethylaminophenylbenzal-
sultim 799.
- Dimethylaminophenylbenzyl-
carbinol 482.
- Dimethylaminophenylglyoxyl-
säure 336.
- Dimethylaminophenylmethyl-
carbinol 482.
- Dimethylaminophenylpropanol-
benzoylat-chlorhydrat 454, 480.
- Dimethylaminosulfobenzoyl-
benzoëssäure 360.
- Dimethylaminotrimethyliso-
valerylcarbinol-chlorhydrat 453,
480.
- Dimethylaminovaleryloxyiso-
buttersäurepropylester-brom-
hydrat 455.
- Dimethylanilinoxid 544.
- Dimethylanilinphthaloylsäure 78.
- Dimethylanisidin 78, 481, 485.
- Dimethylarsinsaures Natrium 391,
siehe auch kokodylsaures
Natrium.
- Dimethylbenzoylpropionsäure 337.
- Dimethylbenzylsulton 391.
- Dimethylbrombenzolaz-
ammoniumhydroxyd 556.
- Dimethylbutandiol 85, 195, 197.
- Dimethylchinogen 755.
- Dimethylchlorbenzoylbenzoëssäure
347.
- Dimethylcrotonitril 724.
- Dimethylcyclohexanol 36, 187, 200.

- Dimethylcyclohexanon 28, 754, 756.
 Dimethylcyclohexenon 756.
 Dimethylcyclohexenoncarbon-säureäthylester 403, 405, 433.
 Dimethyldihydromethylketoliniumjodid 547.
 Dimethyldiketopiperazin 681.
 Dimethyldiphensäure 308.
 Dimethyldiphenylammonium-methylsulfat 545.
 Dimethyldiphenylarsoniumjodid 542, 567.
 Dimethylfluoresceinchloridmethyl-ester 453, 573.
 Dimethylfurandicarbonsäure 307.
 Dimethylfurandicarbonsaures Ammonium 307.
 Dimethylfurandicarbonsaures Natrium 307.
 Dimethylglycerinsäure 383.
 Dimethylharnstoff 69, 81, 85, 98, 618, 685, 686, 687, 688, 704.
 Dimethylheptantriol 208.
 Dimethylheptenol 32, 185, 187.
 Dimethylhexan 753.
 Dimethylhexantetrol 213.
 Dimethylhexenol 32, 185, 186.
 Dimethylhydrochinonphtalein-methylestersalze 453, 543, 574.
 Dimethylisobutylpyridin 472, 503.
 Dimethylisopropylphenylpropan-diol 204.
 Dimethylketodihydrochinoxalin 532.
 Dimethylketol 99, 190.
 Dimethylleucylglycin 587, 636.
 Dimethylmaleinimid 78, 678.
 Dimethylmalonylmethylphenylhydrazon 519, 678.
 Dimethylmethoxypyroxonium-perchlorat 33, 542, 571.
 Dimethylnonandiol 195, 198.
 Dimethylnonenol 187.
 Dimethyloctenol 32, 185, 187.
 Dimethylorcinphtaleinmethyl-ester 575.
 Dimethyloltartramid 69, 217, 439, 655, 666.
 Dimethylphendiol 280.
 Dimethylphenmorpholin 78.
 Dimethylphenmorpholin-chlorhydrat 484.
 Dimethylphenylacetamidin 28, 490.
 Dimethylphenylcarbinolsulfon-säureäthylamid 705.
 Dimethylphenylcarbinolsulfon-säuremethylamid 706.
 Dimethylphenylendiamin 39.
 Dimethylphloroglucin 100.
 Dimethylpicolinsäure 626.
 Dimethylpiperazin 82, 472, 478.
 Dimethylpropandiol 196.
 Dimethylprotocatechualdoxim-essigsäures Natrium 314.
 Dimethylprotocatechusäurenitril 722, 729.
 Dimethylpyridin 503.
 Dimethylpyridincarbonsäure 626.
 Dimethylpyridindicarbonsäure 627.
 Dimethylpyron 755.
 Dimethylpyroxonium-methyljodid 542, 571.
 Dimethylpyrroldicarbonsäure-ester-diphensäure-triamid 77, 667.
 Dimethylpyrroldiphensäure 309.
 Dimethylresorcyglyoxylsäure 335.
 Dimethylsaccharin 719.
 Dimethylsulfamid 69, 71, 98, 702, 704, 740.
 Dimethylsulfat 38.
 Dimethylsulfhydrylpyrimidin 498, 743.
 Dimethylthetin 35, 41, 570, 740.
 Dimethylthetinsalze 570.
 Dimethylthianthrendiphtaloyl-säure 346.
 Dimethylthiazolcarbonäure 624.
 Dimethyltoluchinin 506.
 Dimethyltoluhydrochinon-phtaleinmethylestersalze 574.

- Dimethyltoluidinphthaloylsäure 41.
 Dimethyltoluidinphthaloylsaures Natrium 30.
 Dimethyltoluolazammoniumjodid 542, 556.
 Dimethyltriazen 69, 102, 732.
 Dimethyltrichlorbrombenzol-azammoniumjodid 556.
 Dimethyltrimethylenglykol 29, 195, 196.
 Dimethylxanthin 500, 501.
 Dinaphthoylbenzoësäureoxyd 354.
 Dinaphthylguanidin 492.
 Dinatriumorthophosphat 58.
 Dinitroäthan 67, 142.
 Dinitroaminophenol 104, 172.
 Dinitroanisoylbenzoësäure 354.
 Dinitrobenzamid 177, 663.
 Dinitrobenzoësäure 105, 148, 173, 174.
 Dinitrobenzol 104, 123, 148, 176.
 Dinitrobenzoldisulfonsäure 175.
 Dinitrobenzolsulfonsäuren 175.
 Dinitrocarbonsäuren 173.
 Dinitrochlorbenzol 38.
 Dinitrochlorbenzolsulfonsäure 175.
 Dinitrodiazophenol 106, 149, 172, 734.
 Dinitrodimethylsulfamid 144.
 Dinitrodimethylthioniumchinon 177, 570.
 Dinitrodioxychinon 35, 173.
 Dinitrodiphensäure 77, 174, 308.
 Dinitrodiphenyläthylbenzylsultam 707.
 Dinitrodiphenylenglykolsäure 175, 381.
 Dinitroglycerin 28.
 Dinitrohexan 79, 141, 142.
 Dinitrohydrochinon 89, 102, 122, 148, 172.
 Dinitrohydrocumarsäure 175.
 Dinitrohydrocumarsäureäthylester 177.
 Dinitrokresol 102, 148, 172.
 Dinitronaphthol 172.
 Dinitronitraminobenzol 105, 149, 182.
 Dinitronitraminotoluol 148, 182.
 Dinitronitraminoxylol 148, 182.
 Dinitropentan 79, 141.
 Dinitrophenol 123, 171.
 Dinitrophenole 171, 268.
 Dinitrophloretinsäure 175.
 Dinitrophloretinsäureäthylester 177, 451.
 Dinitrophloroglucin 104.
 Dinitropropan 67, 142.
 Dinitroresorcin 89, 104, 122, 148, 172.
 Dinitrothymol 34, 172.
 Dinitrotoluolsulfonsäure 32, 175.
 Dinitrotoluylbenzoësäure 351.
 Dinitrotoluylsäure 174.
 Dinitrotyrosin 605.
 Dinitroverbindungen 171.
 Dinitroweinsäurediäthylester 410, 414.
 Dinitroweinsäurediisobutylester 410, 414.
 Dinitroweinsäuredimethylester 407, 410, 414.
 Dinitroweinsäuredipropylester 410, 414.
 Dionin 487.
 Diorsellinsäure 378.
 Dioscorin 536.
 Dioximidoäthylencyanid 293.
 Dioxindol 677.
 Dioxyaceton 31, 195, 202.
 Dioxyacetonoxim 67, 85, 206, 290, 291.
 Dioxyäthylbenzol 29, 204, 205.
 Dioxyaminonaphthoylbenzoësäure 364.
 Dioxybenzoësäuren 377.
 Dioxybenzole 86.
 Dioxybenzoylbenzoësäure 318, 320, 326.
 Dioxybenzoylbenzoësaures Natrium 29.
 Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure 795.

- Dioxybenzoylbenzolsulfonsaures
 Ammonium 390.
 Dioxybernsteinsäureäthylester-
 ureid 688.
 Dioxycarbanilid 283, 690.
 Dioxydihydrochinolin 509.
 Dioxydimethylbenzoylbenzoë-
 säure 353.
 Dioxydiphensäure 77, 308, 369,
 378.
 Dioxydiphenyldicarbonsäure 377.
 Dioxydiphenylphthaloylsäure 353.
 Dioxydiphenylsulfon 30, 65, 71,
 283, 289, 741, 751.
 Dioxykvanconinäthyläther 498.
 Dioxymethoxybenzophenon 281.
 Dioxymethylbenzoylbenzoësäure
 352, 353.
 Dioxymethylcyclohexanon 203.
 Dioxynaphthalin 28, 38, 282.
 Dioxynaphthalindisulfonsaures
 Natrium 389.
 Dioxynaphthoylbenzoësäure 358,
 359.
 Dioxyphenyllessigsäure 377.
 Dioxyphenyloxamid 283, 666.
 Dioxypropylbenzol 205.
 Dioxypyridin 31, 68, 77, 101, 122,
 267, 269, 281, 289, 470, 472, 503,
 509.
 Dioxyselenazol 68, 77, 122, 267,
 269, 281, 470, 472, 509, 530.
 Dioxythiophen 282.
 Dioxytoluchinoxalin 531, 677.
 Dioxytoluol 89, 100, 268, 269, 280.
 Dioxytoluylbenzoësäure 326.
 Dioxytoluylphthaloylsäure 320.
 Dipeptide 632.
 Diphenacylcyanessigsäure 334,
 731.
 Diphenetyläthylaminidin 490.
 Diphenetylbiguanid 691.
 Diphenetylcarbamid 691, siehe
 Diphenethylharnstoff, Dulcin,
 Sucrol.
 Diphenethylharnstoff 686, 691, 694,
 820, 821, 822, 823.
- Diphenethylharnstoffsulfonsaures
 Natrium 390, 691, 695.
 Diphenethylguanidin 472, 492.
 Diphensäure 73, 77, 307.
 Diphensäuren 299, 300.
 Diphenylacridol 533.
 Diphenylätherphthaloylsäure
 328.
 Diphenylätherphthaloylsaures
 Natrium 30.
 Diphenyläthylbenzylsultam 707.
 Diphenylamin 477.
 Diphenylaminophentriazin 519,
 520.
 Diphenylbenzylsultim 799.
 Diphenylbenzylsulton 391.
 Diphenylbis-nitrophenylsulfo-
 dihydronaphthotriazin 652.
 Diphenylbis-phenyldihydroamino-
 phentriazin 524.
 Diphenylbis-phenylsulfodihydro-
 naphthotriazin 652.
 Diphenylidiäthylphosphonium-
 jodid 542, 543, 566.
 Diphenyldihydronaphthotriazin
 520.
 Diphenyldiketophenbidihydro-
 triazin 523.
 Diphenyldiphthaloylsäure 344.
 Diphenylendanilodihydrotriazol
 531.
 Diphenylenglykolsäuren 383.
 Diphenylenoxydketocarbonsäure
 343.
 Diphenylguanidin 472, 492.
 Diphenylharnstoffdicarbonsäure-
 dipropylester 404, 453.
 Diphenylketoxim 295.
 Diphenylmethanphthaloylsäure
 324.
 Diphenylmethanphthaloylsaures
 Natrium 30.
 Diphenylmethyläthylphospho-
 niumjodid 542, 543, 566.
 Diphenyloxytetrazoliumhydrat-
 betain 577.
 Diphenylpiperazin 484.

Diphenylpiperazinhthaloylsäure 68, 331.
Diphenylsulfid-dimethylsulfat 28, 33, 543, 569, 740.
Diphenylsulfoharnstoff 83.
Diphenylsulfonäthyläther 400, 416.
Diphenylsulfoncarbosaures Natrium 310, 751.
Diphenylthioharnstoff 748.
Diphloroglucincarbonsäure 368, 369, 379, 469.
Diphthalylaldehydsäure 365.
Diphthalylsäure 364.
Dipicolinsäure 627.
Diplosal 374, 468.
Dipropäsin 453.
Dipropargyloctobromid 132.
Dipropargyltetrabromid 34, 132.
Dipropylbarbitursäure 83, 687, 701.
Dipropylenglykol 34.
Dipropylharnstoff 689.
Dipropylhydroxylamin 28, 35, 565.
Dipropyloxyphenylcarbamid 694.
Diprotocatechusäure 383.
Dipyridyldicarbonsäure 627.
Dipyrogallolcarbonsäure 368, 369, 379, 469.
Diresorcylsäure 383.
Disaccharide 230.
Disalicylsäure 369, 377.
Disdiazimidodiphenyldicarbon-säure 738.
Dissoziation, elektrolytische 60, 63.
Disulfamidbenzoësäure 707.
Disulfide 70, 739, 740, 744.
Ditain 536.
Ditamin 536.
Dithioallophansäureäther 748.
Dithioanisylthioharnstoff 691, 748.
Dithiobiurete 740.
Dithioglycerin 743.
Dithiosalicylsäure 785, 786.
Dithiosalicylsäurechlorid 786.
Dithymolphosphorsaures Baryum 419.

Ditolylbis-nitrophenylidihydro-aminophentriazin 524.
Ditolylbis-phenylsulfodihydro-naphthotriazin 652.
Ditolylbuten 64, 66, 753.
Ditolyldiphthaloylsäure 345.
Ditolylphenylsulfodihydro-naphthotriazin-phenyldisulfo-dihydranaphthotriazin 653.
Ditolyldiphthaloylsäure 345.
Ditolylsulfoharnstoff 83.
Ditolylsulfonäthylamin 35, 416, 476.
Ditolylthioharnstoff 748.
Ditriazimidobenzoësäure 34.
Ditriazobenzol 738.
Diuraminonitrobenzoësäure 164.
Diuraminophenol 277, 965.
Diuraminotetroxybenzol 287, 695.
Diuretin 501.
Divalerin 35.
Divaricatsäure 28, 376.
Divaricatsäure 28, 379, 469.
Divarin 65, 267, 269, 280.
Dormiol 136.
Dulcamarin 27, 65, 244, 245, 264.
Dulcamarsäure 264.
Dulcigene Gruppen 118.
Dulcin 3, 9, 27, 46, 66, 685, 686, 691, 767, 820, 823; siehe auch Sucrol, Äthoxyphenylcarbamid, Phenetylharnstoff.
Dulcin, Anwendung 826.
Dulcin, chemisches Verhalten 823.
Dulcin, Darstellung 820.
Dulcin, Farbreaktionen 824.
Dulcin, Giftigkeit 825.
Dulcin, Handelsnamen 823.
Dulcin, Krystallisation 823.
Dulcin, Löslichkeit 823.
Dulcin, Nachweis 826.
Dulcin, Nitrierung 824.
Dulcin, physikalisches Verhalten 823.
Dulcin, physiologisches Verhalten 825.
Dulcin, Schmelzpunkt 823.

Dulcinsulfonsaures Natrium	384,	Er
390, 686, 691, 695.		Er
Dulcin, Sulfurierung	824.	Er
Dulcit	225.	(
Dulcitamin	67.	Er
Dulcitamin-chlorhydrat	241.	Er
Dulcitandiacetat	422.	Er
Dulcitantetraacetat	424.	Es
Dulcitantetrabenzoat	442.	Es
Dulcitdiacetat	406, 421.	:
Dulcitchlorhydrin	213.	Es
Dulcithexaacetat	406, 425.	Es
Dulcithexabenzoat	406, 442.	Es
Dulcithexaacetochlorhydrin	425.	Es
Dulcitantenitrat	407, 411, 414.	:
Duotal	435.	Es
Duroylbenzoësäure	343.	:
E chitamin	536.	Es
Eisenacetat	299, 301.	Es
Eisencitrat	299, 368, 371.	Es
Eisenformiat	299, 301.	Es
Eisenkaliumoxalat	299, 303.	Eu
Eisenlactat	299, 368, 369.	Eu
Eisenrhodanür	723.	Eu
Eisensalze	59.	Eu
Eisenvalerianat	299, 302.	Eu
Ekgonin	29, 68, 116, 458, 586, 618,	Eu
619.		Eu
Ekgoninester	409.	Eu
Elaterin	34.	Eu
Elemente in Geschmacksstoffen	56,	Eu
63.		Eu
Elemente in Süßstoffen	56.	Eu
Emetin	536.	Eu
Emodin	257.	Eu
Enzianbitter	244.	Eu
Epibromhydrin	130, 135, 395.	
Epichlorhydrin	31, 66, 79, 130, 135,	Eu
395.		Eu
Ergotinin	536.	Eu
Ericolin	264.	Eu
Eriodictyonsäure	53.	
Erytaurin	258.	F
Erythrit	211, 212.	F
Erythritdichlorhydrin	201.	F
Erythrittetraacetat	407, 424.	F

- Ferrocyanwasserstoffsäure 298, 723.
 Ferulasäure 378.
 Fisetin 256, 287.
 Flaveanwasserstoff 745.
 Flechtenstoffe 761.
 Fluordibrompropan 128, 131.
 Fluordichlorpropan 128, 131.
 Fluorenoncarbonsäure 365.
 Fluorenoylbenzoësäure 324.
 Fluorenphthaloylsaures Natrium 31, 36.
 Fluorescin 66, 369, 380, 383.
 Fluorescinnatrium 29.
 Fluoroform 130.
 Fluorsaccharin 29, 69, 702, 704, 710.
 Formaldehydlävulinsäurelacton 235.
 Formamid 83, 98, 656, 657.
 Formanilid 102, 659.
 Formicin 657.
 Formonetin 273.
 Formose 8.
 Formylleucin 580.
 Formylmethylphenetidid 69, 655, 660.
 Formylphenetidid 98, 659.
 Fortoin 286.
 Frangulin 257.
 Fraxetin 255, 279, 401, 464.
 Fraxin 255.
 Fruchtzucker 8, 223, siehe auch Fructose.
 Fructose 94, 218, 223, 232, 233, 234.
 Fructosediaceton 398.
 Fucose 211, 216.
 Fulminursäure 64, 657, 723.
 Fumarin 536.
 Fumarprotocetrarsäure 762.
 Fumarsäure 62, 97, 304.
 Funktionieren des Geschmacksapparates 17.
 Furalphenylessigsäurepiperid 36, 656, 664.
 Furfuralkohol 190.
 Furfuralmalonäther 34, 403, 405, 437.
 Furfuralmalonsäurediäthylester 34, 403, 405, 437.
 Furfurin 472, 496.
 Furfurinperchlorat 33, 123, 471.
 Furfurinphosphate 34.
 Furfurinsulfate 32, 123.
 Furfurnitril 69, 114, 720, 721, 728.
 Furfurnitroäthylen 145.
 Furfurol 754.
 Furoxandicarbonsäureäthylester 39.
 Furylalanin 29, 68, 380, 578, 585, 588, 604.
 Fustin 256.
 Galaheptit 224, 227.
 Galaheptose 229.
 Galaktit 261.
 Galaktodiaminobenzoësäure 500, 589, 631.
 Galaktodiaminobenzol 34, 472, 500.
 Galaktose 8, 45, 94, 218, 220, 221, 231, 232, 233, 256.
 Galaktoseäthylmercaptopal 744.
 Galaktoseanilid 489.
 Galaktosephenetidid 489.
 Galaktosidoglykonsäure 250.
 Galaktosidoglykose 232.
 Galaocit 225, 227.
 Galipidin 536.
 Galipin-jodmethylat 560.
 Gallanol 664.
 Gallussäure 28, 35, 299, 369, 378, 379.
 Gallussäureäthylester 406, 450.
 Gallussäureanilid 285, 664.
 Gallussäureisoamylester 406, 450.
 Galtose 221.
 Garantose 788.
 Gaultheriaöl 254.
 Gaultherin 254, 444.
 Gaumen 11.
 Gaumenbögen 12.
 Gaumensegel 11, 12.
 Gehörknöchelchen 15.

- Gelsemin 536.
 Gelseminin 536.
 Gentianose 233.
 Gentiobiose 230, 231, 233.
 Gentiopikrin 27, 244, 264.
 Gentisin 283.
 Geoform 283.
 Geosot 428.
 Geraniolglykosid 117, 249.
 Geschmack, Abstumpfung 51.
 Geschmack, adstringierender 23.
 Geschmack, alkalischer 22.
 Geschmack, Anomalien 52.
 Geschmack, Erblichkeit 49.
 Geschmack, Erinnerungsbilder 51.
 Geschmack, fader 23.
 Geschmack, Gefühlston 49, 51.
 Geschmack, Gewohnheit 49.
 Geschmack, herber 59.
 Geschmack, Ionen 59.
 Geschmack, Kontrasterscheinungen 50, 51.
 Geschmack, Lokalisierung 13, 23.
 Geschmacklosigkeit 3.
 Geschmack, metallischer 23, 59.
 Geschmack, Physiologie 10, 48.
 Geschmack, salziger 59.
 Geschmacksanalgie 74.
 Geschmacksapparat 17, 19.
 Geschmacksapparat, Funkzionieren 17.
 Geschmacksarten 21, 22.
 Geschmack, saurer 59.
 Geschmacksbestimmungen 36.
 Geschmacksbezeichnungen 20, 26.
 Geschmacksdifferenzen 4, 5.
 Geschmacksempfindlichkeit 21.
 Geschmacksempfindung 19, 21, 22.
 Geschmacksempfindung, Reaktionszeit 41.
 Geschmackserregung 18, 20.
 Geschmacksfasern 15.
 Geschmackshalluzinationen 54.
 Geschmackshomologie 78.
 Geschmackssillusion 49, 54.
 Geschmackssintensität 41, 44.
 Geschmack, Sitz 20.
 Geschmacksknospen 11, 12, 14, 16, 19, 20, 21, 39.
 Geschmackskompensation 50.
 Geschmacksnerven 14.
 Geschmacksgorgane 10.
 Geschmackspapillen 42.
 Geschmacksperversität 54.
 Geschmackspcrzeption 13, 41, 48.
 Geschmackssporus 12, 13, 19.
 Geschmackssqualitäten 20.
 Geschmacksschärfe 41, 42.
 Geschmackssensation 41.
 Geschmackssinn in der Chemie 55.
 Geschmacksstoffe, bromhaltige 72.
 Geschmacksstoffe, chlorhaltige 71.
 Geschmacksstoffe, halogenhaltige 71.
 Geschmacksstoffe, jodhaltige 73.
 Geschmacksstoffe, riechende 10, 18.
 Geschmacksstoffe, stickstoffhaltige 65.
 Geschmackstäuschungen 37.
 Geschmackswirkung 18, 19.
 Geschmackszellen 13, 19.
 Geschmackszentrum 14, 16.
 Geschmack, Übung 49.
 Geschmack, Umstimmungserscheinungen 50.
 Geschmack und Aminogruppe 107.
 Geschmack und Alkylgruppen 98.
 Geschmack und Halogene 112.
 Geschmack und Hydroxylgruppen 114.
 Geschmack und Imidgruppen 114.
 Geschmack und Isomerie 84.
 Geschmack und Konstitution 73.
 Geschmack und Molekulargewicht 116.
 Geschmack und Nitrogruppe 102.
 Geschmack und Phenylgruppe 101.
 Geschmack und Stereoisomerie 93.
 Geschmack und Sulfogruppe 109.
 Geschmack von anorganischen Säuren 60.
 Geschmack von anorganischen Verbindungen 56.
 Geschmack von Doppelsalzen 123.

- Geschmack von Kolloiden 74.
 Geschmack von Laugen 61.
 Geschmack von Säuren 62.
 Geschmack von Salzen 60, 61, 123.
 Geschmack von Stereoisomeren 9.
 Geusiästhesimeter 42.
 Gießbeckenknorpel 12.
 Glandulae palatinae 11.
 Glaubersalz 26.
 Glaucin 537.
 Globularicitrin 256.
 Globularin 264.
 Glucal 198.
 Glucin 3, 9, 28, 66, 640, 647, 767, 827.
 Glucin, Analyse 828.
 Glucin, Darstellung 827.
 Glucin, Eigenschaften 828.
 Glucosimid 788.
 Glusidum 788.
 Glutamin 587, 599.
 Glutaminsäure 94, 96, 580, 581, 588, 589, 611.
 Glutaminsäureester 582.
 Glycerin 27, 28, 53, 101, 114, 115, 117, 134, 203, 206, 207.
 Glycerinäther 114, 293.
 Glycerinaldehyd 29, 195, 202.
 Glycerinallyläther 188.
 Glycerinbutyrin 426.
 Glycerindinitrat 31, 414.
 Glycerine 128, 184, 206.
 Glycerinester 402.
 Glyceringlykosid 65, 244, 250.
 Glyceringvajacoläther 188.
 Glycerinnitrat 409, 413.
 Glycerinphenyläther 188.
 Glycerinschwefelsaures Calcium 407, 418.
 Glycerinsäure 94.
 Glycerinsäureäthylester 206, 431.
 Glycerintriacetat 423.
 Glycerintrinitrat 67, 406, 414.
 Glycerintrinitrit 411.
 Glycerosediiäthylacetal 206, 396.
 Glyceroseoxim 85, 206, 290.
 Glycin 27, 101, 116, 577, 583, 587, 590.
 Glycinäthylester 583.
 Glycinamid 28, 116, 657, 673.
 Glycylalanin 583, 589, 632.
 Glycylalaninanhydrid 583, 656, 680.
 Glycylalanylleucylisoleucin 28, 638.
 Glycylalanylleucin 637.
 Glycylasparagin 584, 632, 675.
 Glycylasparaginanhydrid 681.
 Glycylglutaminsäure 632.
 Glycylglutamylglycin 638.
 Glycylglycin 582, 583.
 Glycylglycinester 583.
 Glycylleucin 583, 632.
 Glycylleucinamid-chlorhydrat 674.
 Glycylleucylalanin 589, 636.
 Glycylphenylalanin 85, 589, 632.
 Glycylserin 632.
 Glycylserinanhydrid 681.
 Glycyltryptophan 68, 586, 589, 632.
 Glycyltyrosin 584.
 Glycylvalin 36, 589, 632.
 Glycylvalinanhydrid 116, 656, 680.
 Glycyphyllin 27, 65, 244, 245, 254.
 Glycyrrhizin 261.
 Glycyrrhizinbitter 69, 762.
 Glycyrrhizinsäure 4, 65, 245, 261.
 Glykamin 32, 67, 108, 241.
 Glykocholsäure 30, 69, 655, 670.
 Glykodiainobenzoësäure 500, 589, 630.
 Glykodiainobenzol 82, 472, 499.
 Glykodiainotoluol 82, 499.
 Glykogen 27, 230, 234.
 Glykoheptonsäurelacton 29, 234, 238.
 Glykoheptose 225, 228.
 Glykoheptoseäthylmercaptal 744.
 Glykokoll 27, 28, 41, 68, 81, 576, 581, 584, 587, 590, 658, siehe auch Glycin.
 Glykokollester-chlorhydrat 581, 590.
 Glykol 4, 27, 28, 100, 101, 114, 134, 193, 203, 369, 392.

- Glykolacetobutyryn 407.
 Glykolacetonitrat 413.
 Glykolaldehyd 185, 189.
 Glykolbromnitrat 412.
 Glykolchlorbutyryn 34.
 Glykolchlornitrat 412.
 Glykoldinitrat 413, 414.
 Glykole 117, 128, 184.
 Glykolyglykosid 29, 65, 244, 250.
 Glykolid 462.
 Glykolmethyläther 100, 114, 188,
 392, 393.
 Glykolnitrat 67, 406, 409, 413.
 Glykolsäure 45, 102, 368, 369,
 658.
 Glykolsäureamid 31, 69, 655, 656,
 657.
 Glykolsäurehydrazid 31, 69, 629,
 655, 656, 658, 666.
 Glykolsäurementhylester 431.
 Glykolylharnstoff 699.
 Glykononose 229.
 Glykonsäurelacton 235.
 Glykoocit 227.
 Glykoocitose 229.
 Glykophenol 788.
 Glykosaccharinsäureanhydrid 236.
 Glykosal 115, 445.
 Glykosamin 67, 241.
 Glykosamin-chlorhydrat 471.
 Glykosaminsäure 68, 120, 612, 615.
 Glykosan 210, 234.
 Glykosanilid 472, 489.
 Glykose 27, 94, 115, 218, 221, 231,
 232, 233, 234, 251, 252, 253, 254,
 255, 256, 257.
 Glykoseaceton 397.
 Glykoseäthylmercaptal 744.
 Glykoseäthylmercaptal 744.
 Glykoseamylmercaptal 744.
 Glykosebenzylmercaptal 744.
 Glykosediacetat 407, 422.
 Glykosediaceton 397.
 Glykosedibutyrat 407, 427.
 Glykosedimethylacetal 66, 224,
 392, 396.
 Glykoseoxim 67, 240, 243, 291.
 Glykosepentaacetat 97, 407, 410,
 425.
 Glykosephenylhydrazon 489.
 Glykosetriacetat 28, 115, 407, 423.
 Glykosetrimethylenmercaptal 744.
 Glykosid 27.
 Glykosid aus *Kalmia latifolia* 245,
 261.
 Glykoside 9, 64, 65, 117, 243.
 Glykosoconiferylalkohol 253.
 Glykosidoglykolsäure 250.
 Glykosidoglykolsäureamid 29, 65,
 69, 245, 250.
 Glykosidoglykonsäure 250.
 Glykosidoguaajacol 252.
 Glykosidohydrochinon 252.
 Glykosidohydrochinonmethyl-
 äther 252.
 Glykosidomethoxyconiferylalkohol
 253.
 Glykosidosalicylaldehyd 253.
 Glykosidosalicylalkohol 252.
 Glykosidosalicylsäuremethylester
 254.
 Glykosidovanillin 254.
 Glykosin 788.
 Glykosine 788.
 Glykosphenetidid 472, 489.
 Glykostoluid 472, 489.
 Glykovanillin 254.
 Glykuronsäure 27, 256.
 Glykuronsäurelacton 236.
 Glyoxaline 470, 496.
 Gratiolin 264.
 Grayanotoxin 762.
 Gruppenbündel 118.
 Guacamphol 439.
 Guajacol 30, 65, 77, 101, 111, 112,
 115, 268, 269, 271, 272, 428,
 503.
 Guajacolacetsaures Natrium 29,
 65, 312.
 Guajacolallyläther 399.
 Guajacolbenzoat 442.
 Guajacolcarbonat 435.
 Guajacolcarbonsäure 113, 369, 376.
 Guajacolglycerinäther 35, 204, 399.

- Guajacolisovalerianat 66, 406, 407, 428.
 Guajacolmethyläther 392, 399.
 Guajacolphosphit 406.
 Guajacolsulfonsäure 384, 387, 388, 740.
 Guajacolsulfonsaures Chinin 123.
 Guajacolsulfonsaures Kalium 29, 66, 71, 111, 388.
 Guajacoxacetamid 664.
 Guajacoxacetsäure 113, 310.
 Guajamar 115, 204.
 Guajasanol 481, siehe auch Diäthylglykokollguajacol-chlorhydrat.
 Guanidine 470, 491.
 Guanidosäuren 586.
 Guaninpropionsäureäthylester-chlorhydrat 461, 471.
 Guanylguanidinglykose 122, 492.
 Gulonsäurelacton 235, 237.
 Gulose 222.
 Gustatorisches Riechen 18.
 Gustometrie 41.
 Gymnemasäure 10, 22, 53, 54.
 Gyrophorsäure 379, 469.
- Hä**matoxylin 65, 267, 288.
 Halogenäther 135, 394.
 Halogenalkohole 132, 185, 189.
 Halogenbenzilsäuren 383.
 Halogene in Geschmacksstoffen 71.
 Halogenester 137.
 Halogenfettsäuren 300.
 Halogenglykole 132.
 Halogenkohlenwasserstoffe 65, 127.
 Halogenverbindungen 66, 125, 139.
 Harmalin 537.
 Harmin 537.
 Harnsäure 701.
 Harnstoff 5, 33, 46, 65, 69, 98, 655, 657, 687, 688.
 Harnstoff-Calciumbromid 688.
 Harnstoffe 685.
 Harnstoffurethane 697.
 Hederin 65, 245, 262.
 Hederose 218, 224.
 Hedonal 683.
- Helenin 463.
 Helianthin 644.
 Helicin 253.
 Helicinharnstoff 253.
 Helleborein 245, 259.
 Helleborin 65, 259.
 Hemiageusie 52.
 Hemihypogeusie 52.
 Heptaacetyl bromlactose 244.
 Heptadienatriol 208.
 Heptanpentol 220.
 Heptanpentolmethylsäurelacton 235.
 Heptantriol 206.
 Heptylamin 473.
 Heptylsaures Baryum 302.
 Hesperidin 254.
 Hesperinsäure 762.
 Hesperitin 65, 254, 267, 285, 401, 409, 441, 451.
 Hetol 306.
 Hexaamylose 234.
 Hexachloraceton 31, 754, 755.
 Hexachlormethyläther 395.
 Hexahydroanthranilsäure 609.
 Hexahydrokresol 187.
 Hexahydropyrazin 478.
 Hexahydroxylenol 187.
 Hexamethyldiaminobenzophenon-ammondihydroxyd 33.
 Hexamethyldiaminobenzophenon-methylsulfat 546.
 Hexamethylenglykol 117, 197.
 Hexamethylentetramin 29, 68, 471, 484.
 Hexamethylentetramin-bromhydrat 484.
 Hexamethylentetramin-triborat 471, 484.
 Hexamethyltrimethylenglykol 28, 197.
 Hexandiol 4, 196, 197.
 Hexandioldiacetat 34, 406, 421.
 Hexanitrodiphenylamin-ammoniak 184.
 Hexanitroverbindungen 184.
 Hexantetrol 213, 215.

- Hexantriol 85, 117, 206, 207.
 Hexantrioltriacetat 35, 406, 423.
 Hexaoxymethylbenzol 228.
 Hexenylglycerin 30, 117, 207.
 Hexindioxyd 66, 392, 395.
 Hexylallylglycerin 208.
 Hexylchlorid 129.
 Hexylenbromhydrin 189.
 Hexylenchlorhydrin 31, 134, 189.
 Hexylenglykol 196.
 Hexylenglykoloxyd 29, 198, 384.
 Hexylerythrit 95, 211, 212, 213.
 Hexylglycerin 29, 117, 207.
 Hexylglyoxalindicarbonsäure 625.
 Hipparaffin 663.
 Hippocampus 16, 17.
 Hippurazid 737.
 Histidin 68, 96, 581, 585, 588, 605, 606.
 Histidinanhydrid 583.
 Histidin-bitartrat 605.
 Holocain-chlorhydrat 490.
 Homobenzenylamidoxim 296.
 Homobetain 68, 81, 471, 542, 560.
 Homogentisinsäure 383.
 Homohydroapatropin 458, 479.
 Homocreatin 83, 586, 587, 588, 592.
 Homorenon 35, 278.
 Homoveratroylveratroylglykokollamid 673.
 Hopfenalkaloid 537.
 Hopfenbittersäure 762.
 Humulin 763.
 Humulon 762.
 Hydantoin 69, 658, 686, 699.
 Hydracetamid 488.
 Hydrastin 486.
 Hydrastinin 476.
 Hydrazinobenzoësäure 608.
 Hydrazinbenzylessigsäure 608.
 Hydrazinobistartronsäurediäthylester 404, 406, 437, 457.
 Hydrazinobuttersäure 608.
 Hydrazinodiessigsäure 607.
 Hydrazinoessigsäure 607.
 Hydrazinopropionsäure 608.
 Hydrazinovaleriansäure 608.
 Hydrobenzamid 68, 86, 471, 472, 488.
 Hydrobromchinin-äthylcarbonat 514.
 Hydrobromchinin-salicylat 514.
 Hydrocarbostyrilessigsäure 588, 630, 677.
 Hydrocarotin 763.
 Hydrochinin 461, 537.
 Hydrochininsulfonsäure 645.
 Hydrochinon 65, 72, 102, 111, 115, 267, 269, 272, 273, 282, 503.
 Hydrochinonacrylsäure 383.
 Hydrochinonbenzein 572.
 Hydrochinonbenzeindimethyläther 572.
 Hydrochinondicarbonsäureäther 404, 406, 450.
 Hydrochinondicarbonsäurediäthylester 404, 406, 450.
 Hydrochinondimethyläther 101, 273, 392, 399.
 Hydrochinondisulfonsäure 28, 111, 388.
 Hydrochinonglykolsäure 383.
 Hydrochinonmethyläther 32, 65, 77, 101, 112, 115, 273.
 Hydrochinonmethylätheracetsäure 312.
 Hydrochinonmethyläthyläther 399.
 Hydrochinonmethyloisobutyläther 399.
 Hydrochinonmethylpropyläther 399.
 Hydrochinonmilchsäureanhydrid 382, 464.
 Hydrochinonmilchsäurelacton 382, 464.
 Hydrochinonphthaleindimethyläthersalze 574.
 Hydrochinonphthaleinmethylestersalze 453, 543, 573.
 Hydrochinonphthaleinsalze 574.
 Hydrochinonpropionsäure 383.

- Hydrochinonsulfonsaures Kalium 32, 388.
 Hydrochlorchininäthylcarbonat 513.
 Hydrochlorisochininäthylcarbonat 514.
 Hydrocinchonidin 515, 537.
 Hydrocotoin 273.
 Hydrocumarinsäure 381.
 Hydrocumarsäure 287, 381.
 Hydrojuglon 285.
 Hydrokollidin 537.
 Hydrokotarnin 486.
 Hydromorphin 537.
 Hydroxamsäuren 289.
 Hydroxybutylen 186.
 Hydroxydimethylpropan 186.
 Hydroxylamin-chlorhydrat 58.
 Hydroxylamine 565.
 Hydroxylaminophenylpropionsäure 578.
 Hydroxylionen 62.
 Hydroxypropin 187.
 Hygrin 36, 483.
 Hyocholalsäuren 372.
 Hyoglykocholsäure 671.
 Hyoscyamin 34, 94.
 Hyoscyipikrin 27, 244, 259.
 Hypergeusie 52, 54.
 Hypnal 518.
 Hypogeusie 52, 53.
 Hypoquebrachin 537.

 Ibogain 537.
 Ibogin 537.
 Idit 226.
 Idonsäure 239.
 Ilicin 763.
 Imidazylchlorpropionsäuremethyl-
 ester-chlorhydrat 33, 406, 409,
 460, 471.
 Imidazylmethoxypropionsäure-
 methylester 406, 461.
 Imide 69.
 Imidoäther 490.
 Imidoketodimethyltetrahydro-
 glyoxalin 501.

 Iminobernsteinsäureäthylester 404,
 406, 457, 466, 600.
 Iminocarbonylcyanochrysoidin
 524.
 Iminosuccinaminsäureäthylester
 67, 69, 404, 405, 441, 457, 471,
 655, 658, 674.
 Iminosuccindiamid 674.
 Imperialin 537.
 Indican 259.
 Indiumchlorid 57.
 Indiumsulfat 57.
 Inosit 185, 227, 228.
 Inositdimethyläther 247.
 Inositmethyläther 247.
 Inulin 233.
 Inulintriacetat 405, 423.
 Iridiumcyanalkalium 33, 723.
 Isatosäureanhydrid 677.
 Isoacetophoron 756.
 Isoallylphenol 31, 269.
 Isoamylbarbitursäure 701.
 Isoamylborsäure 392.
 Isoamylbromid 129.
 Isoamylcapronat 428.
 Isoamylcarbaminsäureäthylester
 683.
 Isoamylcarbylamin 759.
 Isoamylen 66, 752.
 Isoamylformanilid 659.
 Isoamylglykosid 248.
 Isoamylhydroxalsäureäthylester
 431.
 Isoamyljodid 36, 129.
 Isoamylnitrat 67, 80, 405, 410, 412.
 Isoamylolkresol 193, 271.
 Isoamylphosphorsaures Kalium
 419.
 Isoamylschwefelsäure 418.
 Isoamylschwefelsaures Aluminium
 418.
 Isoamylschwefelsaures Ammon
 418.
 Isoamylschwefelsaures Baryum
 418.
 Isoamylschwefelsaures Blei 71,
 417.

Isoamylschwefelsaures Calcium
418.
Isoamylschwefelsaures Kalium
405, 418.
Isosamylschwefelsaures Natrium
418.
Isoamylschwefelsaures Queck-
silberoxyd 418.
Isoamylweinsäure 406, 466.
Isobenzaldoximacetsäure 67, 313,
607.
Isobenzaldoximessigsäure 67, 313,
607.
Isobenzaldoximessigsäures
Natrium 313.
Isoborneolglykosid 249.
Isobutenyltoluylendiamin 498.
Isobutylallylglycerin 208.
Isobutylbarbitursäure 701.
Isobutylborsäure 392.
Isobutylchlorid 79, 129.
Isobutylcyanid 36, 723.
Isobutylenchlorhydrin 31, 134, 185,
189, 301.
Isobutylendiphenylamin 477.
Isobutylenglykol 32.
Isobutylennitrit 411.
Isobutyllessigsäureisoamylester
405, 428.
Isobutylformanilid 659.
Isobutylglycerinanhidriddiacetat
421.
Isobutylglycerylamin 208.
Isobutylglycerylamin-chlorhydrat
33, 471, 473.
Isobutylglycerylhydroxylamin
208, 301.
Isobutylglycerylnitrosohydroxyl-
amin 63, 208.
Isobutylglykolhydroxylamin 67,
199, 208, 301.
Isobutylglykosid 248.
Isobutylglyoxalindicarbonsäure
68, 301, 586, 625.
Isobutylglyoxalindicarbonsäures
Ammon 625.
Isobutylmalonitril 725.

Cohn, Organ. Geschmacksstoffe.

- Isopropylamylhydroxylamin 35, 565.
 Isopropylbenzoylameisensäure 335.
 Isopropylbenzoylbenzoëssäure 343.
 Isopropylbenzoylpropionsäure 337.
 Isopropylbutylcarbinol 186.
 Isopropylbutylcarbinolacetat 420.
 Isopropylcarbylamin 759.
 Isopropylchlorid 79, 128.
 Isopropylfluorid 128.
 Isopropylformanilid 659.
 Isopropylglykosid 248.
 Isopropylglyoxalindicarbonsäure 625.
 Isopropylmalonitril 83, 721, 725.
 Isopropylkresol 193, 271.
 Isopropyltoluolsulfonsäuren 392.
 Isopyrin 537.
 Isorhamnose 216, 217.
 Isorhodeose 217.
 Isorosindulin 555.
 Isosaccharin 236.
 Isoserin 28, 85, 583, 585, 588, 616, 617.
 Isostrychnin 540.
 Isosulfaminbenzoëssaures Magnesium 707.
 Isovalerdiäthylamid 658.
 Isovaleriansäure 301.
 Isovaleriansäureborneolester 5.
 Isovaleriansäureguajacolester 29.
 Isovaleriansäurementholester 5.
 Isovaleriansäure Salze 300.
 Isovaleriansäures Kalium 65.
 Isovalerophenoncarbonsäure 341.
 Isovalerylchinin 511.
 Itaconsäure 304.
 Itaconsäureäther 406, 410, 439.
 Itaconsäurediäthylester 406, 410, 439.
 Ivain 763.

 Jalapin 259.
 Jalapinol 763.
 Jalapinsäure 31, 65, 245, 259.
 Jodacetylthymol 429.
 Jodäthylacetat 32, 66, 137, 406, 408, 410, 411, 420.
 Jodäthylalkohol 4, 133.
 Jodäthylenbromid 128, 131.
 Jodäthylenchlorobromid 31, 128, 131.
 Jodantipyrin 518.
 Jodbehensäureäthylester 430.
 Jodbehensäuremethylester 430.
 Jodbehensaures Eisen 303.
 Jodbehensaures Mangan 303.
 Jodionen 62.
 Jodisovalerianylguajacol 406, 429.
 Jodisovalerylharnstoff 687, 698.
 Jodmethylthiazolcarbonsäure-äthylester 67, 73, 77, 111, 405, 409, 460, 687.
 Jodnitrotoluol 67, 73, 150.
 Jodoform 40, 71, 77, 130.
 Jodopyrin 518.
 Jodorcin 268, 280.
 Jodpalmitinsaurer Kalk 302.
 Jodphenolsalicylate 446.
 Jodpropylacetat 138, 420.
 Jodresorcin 73, 268, 279.
 Jodsaccharin 73, 112, 704, 713.
 Jodstearinsaures Calcium 302.
 Jodstearinsaures Eisen 302.
 Jodstearinsaures Mangan 302.
 Jodstearinsaures Strontium 302.
 Jodthymol 270.
 Jodtrimethylenacetat 138, 420.
 Jonon 94.

Kämpherol 255.
 Kairin 471, 485.
 Kairolin 472, 485.
 Kairolinphthaloylsäure 68, 78, 320, 331.
 Kairolinphthaloylsaures Natrium 29.
 Kakodylsäure 391.
 Kakodylsaures Natrium 391, siehe auch Dimethylarsinsaures Natrium.
 Kalihydrat 24, 43, 62.
 Kalilauge 24, 43, 62.

- Kalisalpeter 24.
 Kaliumacetat 24.
 Kaliumammoniumtartrat 35, 370.
 Kaliumantimoniatrat 299.
 Kaliumazimid 58.
 Kaliumbenzoat 305.
 Kaliumbicarbonat 58.
 Kaliumbioxalat 32.
 Kaliumbromat 57.
 Kaliumbromid 58.
 Kaliumbutyrat 300, 301.
 Kaliumcarbonat 58.
 Kaliumchlorat 50.
 Kaliumchlorid 24, 43, 58, 61.
 Kaliumchromat 57.
 Kaliumcyanid 723.
 Kaliumdibrommethyläthylacetat 302.
 Kaliumdimetaphosphat 58.
 Kaliumdithionat 57.
 Kaliumfluorid 24.
 Kaliumglykosat 221.
 Kaliumhydroxyd 24, 43, 62.
 Kaliumionen 61.
 Kaliumisovalerianat 302.
 Kaliumjodid 58.
 Kaliumnatriumtartrat 370.
 Kaliumnitrat 57.
 Kaliumoxalat 303.
 Kaliumpermanganat 57.
 Kaliumphosphat 58.
 Kaliumplatinrhodanat 723.
 Kaliumrutheniumchlorid 57.
 Kaliumsulfat 58, 61.
 Kaliumsulfhydrat 57.
 Kaliumsulfid 57.
 Kaliumtartrat 33, 370.
 Kaliumthiosulfat 57.
 Kaliumtrithionat 57.
 Katin 537.
 Kehldeckel 12.
 Kehldeckelbändchen 11.
 Kephalantin 258.
 Ketocarbonsäureester 409, 433.
 Ketocarbonsäuren 64, 66, 299, 316.
 Ketonalkohole 189.
 Ketone 754.
 Ketonglykole 201.
 Ketonsäuren 316.
 Ketopentamethylen-carbonsäure-äther 403, 405, 433.
 Ketosen 219.
 Knallquecksilber 67, 292.
 Knallsäure 298.
 Knallsilberammoniak 35, 292.
 Knallzink 36, 67, 292.
 Kobaltammoniumbasen 62.
 Kobaltisovalerianat 299, 302.
 Kochsalz 24, 25, 42, 43, 44, 47, 50, 51, 58, 60, 61, 471.
 Kodein 487.
 Kohlehydrate 8.
 Kohlenoxysulfid 66, 71, 741, 751.
 Kohlensäure 20.
 Kohlensäureester 409, 434.
 Kohlenwasserstoffe 66, 752.
 Kojisäure 382.
 Kollidindicarbonsäure 627.
 Kollidindicarbonsäureester 459, 502.
 Kolloidale Lösungen 20.
 Komensäure 382.
 Kondurit 185, 211, 217, 228.
 Kontrasterscheinungen 50, 51.
 Kotarnin 486.
 Kreatin 83, 586, 587, 590.
 Kreatinine 470.
 Kresalole 447.
 Kresol 782.
 Kresoläthylätherphthaloylsäure 327.
 Kresolbenzoat 442.
 Kresolcarbonat 435.
 Kresolglykosid 244, 251.
 Kresolmethylätherphthaloylsäure 327.
 Kresolmethylätherphthaloylsaures Natrium 29.
 Kresolphthaleinoxim 297.
 Kresolphthaloylsaures Natrium 29.
 Kresolsalicylate 447.
 Kresorcin 280.
 Kresotinsäure 368.

- Kresotinsäureguajacolester 406,
 448, 449.
 Kresotinsäurekreosolester 448, 449.
 Kresotinsäuren 66, 375.
 Kresotinsaures Natrium 80, 86.
 Kresoxacetsäurealphyloester 445.
 Kresoxacetsäuren 310.
 Kresoxacetsaures Natrium 29, 65,
 87, 310, 311.
 Kresoxylessigaures Natrium 29,
 65, 87, 310, 311.
 Krokonsäure 758.
 Kryptopin 537.
 Krystallose 708, 788.
 Kullensissäure 763.
 Kupferacetat 301.
 Kupfernitrat 57.
 Kupfersulfat 50, 60.
 Kyanäthin 40, 498.
 Kyanäthinsalze 33.
 Kynurin 507.

 Lactid 99, 410, 462.
 Lactimid 681.
 Lactobiotit 29, 232.
 Lactol 431.
 Lactonaphthol 431.
 Lactone 9, 64, 66, 234, 401, 409,
 462.
 Lactophenin 662, 691.
 Lactose 231.
 Lactoseheptonsäure 239.
 Lactucerin 763.
 Lactucin 763.
 Lactucon 763.
 Lävulin 234.
 Lävuloglykosan 210.
 Lävulose 4, 45, 223.
 Lanthopin 537.
 Lappaconitin 34, 537.
 Larixinsäure 763.
 Laudanin 485.
 Laudanosin 485.
 Laugen 57, 58.
 Laurotetanin 538.
 Lecanorsäure 378, 469.
 Leimsüß 27.

 Leiphamsäure 40, 763.
 Leparidin 763.
 Lepidin 506.
 Leprarin 40, 763.
 Leprarinin 763.
 Leucin 68, 85, 94, 96, 576, 577, 580,
 581, 589, 595, 596.
 Leucinanhydrid 582.
 Leucinester 581.
 Leucinimid 582.
 Leucodrin 763.
 Leucylalanin 85, 589, 634.
 Leucylalaninanhydrid 83, 656, 682.
 Leucylalanylalanin 638.
 Leucylalanylglycin 589, 638.
 Leucylasparagin 635, 675.
 Leucylasparaginsäure 635.
 Leucyldiglycylglycin 583, 638.
 Leucylglutaminsäure 635.
 Leucylglycin 583, 587, 634.
 Leucylglycinanhydrid 28, 83, 583,
 656, 657, 680.
 Leucylglycylalanin 589, 637.
 Leucylglycylglycin 583.
 Leucylglycyltryptophan 637.
 Leucylisoleucin 589.
 Leucylisoserin 635.
 Leucylleucin 589, 634.
 Leucylphenylalanin 635.
 Leucyltriglycylglycin 638.
 Leucyltriglycyltyrosin 639.
 Leucyltryptophan 29, 68, 586, 589,
 635, 636.
 Leucylvalin 29, 68, 586, 634.
 Leukoglykodrin 264.
 Leukonsäure 66, 754, 758.
 Lexopterygin 538.
 Lichenin 234.
 Lichesterinsäure 763.
 Ligustron 763.
 Ligustropikrin 763.
 Limonerythrit 218; siehe auch
 Limonetrit.
 Limonetrit 85, 185, 211, 212, 218,
 228.
 Limonin 763.
 Linamarin 27, 244, 264.

- Linin 763.
 Lipojodin 431.
 Lithiumacetat 30, 301.
 Lithiumbenzoat 305.
 Lithiumchlorid 58.
 Lithiumfluorid 58.
 Lithiumhaloide 60.
 Lithiumjodid 57.
 Lithiumsulfat 58.
 Lösungen, kolloidale 20.
 Lokalisierung des Geschmacks 13, 23.
 Lophin 496.
 Loturin 40, 538.
 Luminal 701.
 Lunacrin 763.
 Lunafin 763.
 Lupanin 538.
 Lupinidin 538.
 Lupinin 538.
 Lupulin 537.
 Lupulinsäure 762.
 Luteokobaltsalze 58.
 Luteolin 5, 29, 33, 65, 267, 287.
 Lutidin 503.
 Lutidindicarbonsäure 627.
 Lutidinsäure 626.
 Lutidon 504.
 Lykopodienbitter 244, 264.
 Lykopodin 538.
 Lyxose 215.
 Lyxosediacetamid 69, 242, 659.

Maclurin 65, 287.
 Magnesiumammoniumchlorid 57.
 Magnesiumbenzoat 29, 305.
 Magnesiumchlorid 61.
 Magnesiumcitrat 299, 371.
 Magnesiumionen 61.
 Magnesiumjodid 58.
 Magnesiumlactat 299, 369.
 Magnesiumsalicylat 123, 299, 373.
 Magnesiumsalze 57, 59.
 Magnesiumsulfat 53, 57, 59.
 Magnesiumtartrat 370.
 Makleyin 539.
 Malanilsäure 669.

 Maleindialdehyd 754.
 Maleinimid 678.
 Maleinsäure 62, 97, 304.
 Maleinursaures Natrium 699.
 Malonester 409, 434, 436.
 Malonitril 724.
 Malonsäure 45, 62.
 Malonsäurenitrile 720.
 Malonylharnstoff 700.
 Maltodiaminobenzoësäure 631.
 Maltose 45, 230.
 Maltoseanilid 489.
 Maltoseoctacetat 85, 407, 410, 426.
 Mandel 12.
 Mandelsäure 95, 380.
 Mandelsäurenitril 720.
 Mandelsäurenitrilglykosid 250.
 Mandelsaures Kalium 380.
 Mangansulfat 57.
 Manneotetrose 233.
 Manninotriensäure 30, 239.
 Manninotriose 233.
 Mannit 225.
 Mannitanbromhydrin 209, 394.
 Mannitandiacetat 422.
 Mannitanhemiacetat 29, 66, 408, 421.
 Mannitdibromhydrin 213.
 Mannitdichlorhydrin 213.
 Mannitpentanitrat 407, 411, 415.
 Mannitschokolade 51.
 Mannoheptit 226, 227.
 Mannoheptonsäure 239.
 Mannoheptonsäurelacton 238.
 Mannoheptose 228, 229.
 Mannonononsäurelacton 239.
 Mannononose 229.
 Mannonsäurelacton 237.
 Mannooctit 227.
 Mannooctonsäurelacton 239.
 Mannooctose 229.
 Mannose 4, 94, 212, 218, 222.
 Mannoseäthylmercaptal 744.
 Mannoseäthylmercaptal 744.
 Marrubiin 764.
 Matezit 247.
 Mekonidin 40, 538.

- Melampyrit 225.
 Melanilin 492.
 Meletriose 232.
 Melezitose 232.
 Melezitosehendekaacetat 407, 426.
 Melibiose 231, 232.
 Melibioseoctoacetat 85, 407, 410, 426.
 Melissin 428.
 Melissinsäure 303.
 Melissinsäureäthylester 428.
 Melissinsäureisoamylerster 428.
 Mellonkalium 723.
 Mellonwasserstoff 28, 298, 723.
 Menispermin 538.
 Menthandiol 200.
 Menthantretol 217, 218.
 Menthenon 757.
 Menthol 26, 33, 97, 187, 188.
 Mentholcarbonat 434.
 Mentholglykosid 65, 117, 249.
 Mentholisovalerianat 427.
 Mentholmaltosid 30, 245, 250.
 Menthon 34, 754, 756, 757.
 Menyanthin 259.
 Mercaptale 70, 739, 740, 743.
 Mercaptane 65, 70, 739, 740, 741.
 Mercaptoäthylsaccharin 718, 801.
 Mercaptobutyltetrolloxazolin 122, 494, 742, 750.
 Mercaptomethyloloxazolin 494, 742.
 Mercuriacetat 301.
 Mesaconsäure 97, 304.
 Mesaconsäureäther 406, 410, 439.
 Mesaconsäurediäthylester 406, 410, 439.
 Mesicerin 211.
 Mesitylenphthaloylsäure 90, 320, 323.
 Mesitylenphthaloylsaures Natrium 83.
 Mesitylglyoxylsäure 335.
 Mesoweinsäure 94.
 Mesoweinsäurenitril 720.
 Mesoxalylharnstoff 700.
 Metallischer Geschmack 23.
 Metalloidverbindungen 759.
 Metallverbindungen 759.
 Metasaccharin 236.
 Metasaccharinsäureanhydrid 236.
 Metawolframsäure 57.
 Methacetin 5, 660, 691.
 Methantetracarbonsäuredimethyldiäthylester 438.
 Methantetracarbonsäuretetraäthylester 438.
 Methantricarbonsäuretriäthylester 438.
 Methanylbisacetylaceton 755.
 Methopropylharnstoff 689.
 Methoxyacetophenoncarbonsäure 339.
 Methoxyacetophenonoxim 113, 290, 296.
 Methoxyacetophenonoximacet-säure 67, 113.
 Methoxyacetophenonoximacet-saures Natrium 29, 315.
 Methoxyacetophenonoximessig-säure 67, 113.
 Methoxyacetophenonoximessig-saures Natrium 29, 315.
 Methoxyacetylphenoxyessigsäure 312.
 Methoxyanilidopyridin 504.
 Methoxybenzoylbenzoesäure 80, 113, 327, siehe auch Anisolphthaloylsäure.
 Methoxybenzylharnstoff 687.
 Methoxychinolin 507.
 Methoxycinnamylphenoxyessig-säure 312.
 Methoxydimethylbenzoylbenzoesäure 355.
 Methoxyisochinolin-chlorhydrat 516.
 Methoxylkylanäthin 498.
 Methoxymethylbenzoylacrylsäure 337.
 Methoxymethylbenzoylbenzoesäure 327, 355.
 Methoxymethylbenzoylpropion-säure 338.

- Methoxymethylendioxybenzyl-
 dihydroisochinolin-chlorhydrat
 91, 473, 516.
 Methoxymethylpropylolbenzol 31.
 Methoxynaphthoylbenzoësäure
 113, 320, 328.
 Methoxyphenole 268.
 Methoxyphenoxyessigsäure-
 guajacolester 406, 445.
 Methoxyphenylglycerinäther 204.
 Methoxyphenylharnstoff 113, 691,
 siehe auch Anisylharnstoff.
 Methoxyphenylharnstoffe 87.
 Methoxyphenylmethylacridinium-
 salze 551.
 Methoxyphenyloxazolin 494.
 Methoxyphenylpentoxazolin 494.
 Methoxyphenylphenyldihydro-
 naphthotriazin 528.
 Methoxyphenyltriketobutan 36,
 400.
 Methoxysaccharin 719.
 Methoxytetrahydrochinolin 479.
 Methoxytolylcarbamid 693.
 Methylacrylsäurenitril 720, 724.
 Methyläthoxyäthenylphenylen-
 diamin 499.
 Methyläthoxybenzimidazol 499.
 Methyläthoxyphenylharnstoff 692.
 Methyläthyläthylenglykol 34, 196.
 Methyläthylaminobenzophenon-
 carbonsäure 320, 330.
 Methyläthylaminobenzoylbenzoë-
 säure 68, 330.
 Methyläthylanilinphthaloylsäure
 320, 330.
 Methyläthylbenzoylpropionsäure
 337.
 Methyläthylcarbinolnitrat 412.
 Methyläthylconiniumhydroxyd
 546.
 Methyläthyl-diphenylarsonium-
 jodid 542, 567.
 Methyläthylharnstoff 689.
 Methyläthylimidazolylmercaptan
 82, 472, 497.
 Methyläthylisoamylamin 480.
 Methyläthylmaleinimid 29, 69, 78,
 81, 84, 298, 655, 656, 679.
 Methyläthylmaleinsäureanhydrid
 32, 65, 78, 99, 114, 299, 300, 305,
 656.
 Methylalanin 586, 587.
 Methylaldopentose 257.
 Methylalkohol 185.
 Methylamin 46.
 Methylaminoäthylmercaptan 474,
 741.
 Methylaminobuttersäure 68, 85,
 98, 586, 587, 610.
 Methylaminocaprionsäure 83, 576,
 587, 595.
 Methylaminocyclohexanoncarbon-
 säure 85.
 Methylaminocyclopentancarbon-
 säure 68, 577, 588, 599.
 Methylaminoessigsäureäthylester-
 dithiocarbamat 404, 453.
 Methylaminonaphthalinphthaloyl-
 säure 363.
 Methylaminooxyisobuttersäure 68,
 81, 98, 587, 617.
 Methylaminophenylglyoxylsäure
 336.
 Methylaminopropionsäure 68, 85,
 98, 576, 585, 586, 587, 588, 592,
 608.
 Methylaminovaleriansäure 587, 593.
 Methylanisidin 477.
 Methylarabinosid 246.
 Methylarbutin 252.
 Methylarsinsäures Natrium 391.
 Methylasparagin 69, 599, 655, 675.
 Methylasparaginsäure 30, 68, 588,
 611.
 Methylauramin-methylsulfat 546.
 Methylbarbitursäure 84, 700.
 Methylbenzglykocyamidin 502.
 Methylbenzophenoncarbonsäure
 321.
 Methylbenzylaminophenylglyoxyl-
 säure 336.
 Methylbenzylimidazolylmercaptan
 472, 497, 742.

- Methylbenzylketoncarbonsäure 339.
 Methylborsäure 392.
 Methylbromäthyläther 135.
 Methylbromazimidobenzol 531.
 Methylbrucin 564.
 Methylbutandiol 26, 36, 195, 196.
 Methylbutantriol 208.
 Methylbutensäure 303.
 Methylcarbylamin 759.
 Methylcarbylamin-chlorhydrat 759.
 Methylchinaldon 508.
 Methylchinin 513, 538.
 Methylchinolin 506.
 Methylchloräthyläther 135.
 Methylchlorid 79, 128.
 Methylchlornitrobutan 141.
 Methylchloroform 79, 131.
 Methylchlorthiazolcarbonsäure-äthylester 31.
 Methylcinchonamin 538.
 Methylcyantrimethylpyridon 504.
 Methylcyclohexaminocarbon-säure 68, 587, 588, 600.
 Methylcyclohexandiol 190.
 Methylcyclohexanol 28, 36, 187.
 Methylcyclohexanon 756.
 Methylcyclopentanontricarbon-säuretriäthylester 403, 405, 434, 437.
 Methylcyclopentenolon 190.
 Methyldeoxybenzoincarbonsäure 339, 341.
 Methyl-diäthylisoamylammonium-jodid 544.
 Methyl-dicarboxylglutarsäuretetra-äthylester 403, 405, 437.
 Methyl-dihydrochinazolin 532.
 Methyl-dihydroisoindol 485.
 Methyl-dihydromethylindol 34, 472, 485.
 Methyl-dihydromethylketol 34, 472, 485.
 Methyl-dihydroresorcin 63, 190.
 Methyl-dimethylaminobenzoyl-benzoësäure 68, 107, 331.
 Methyl-dimethylsäurepentandi-säuretetraäthylester 437.
 Methyl-dioxyaceton 30, 195, 202.
 Methyl-diphenylamin 110.
 Methyl-diphenylaminsulfonsäure 68, 110, 741.
 Methyl-diphenylaminsulfonsäures Natrium 30, 639, 642.
 Methyl-dithiobiuret 749.
 Methylenbisaccharin 802.
 Methylenblau 40, 557, 569.
 Methylenbromojodid 29, 128, 129.
 Methylenchlorid 79, 129.
 Methylenchlorobromid 79, 127, 129.
 Methylencitrylkresotinsäure 407, 468.
 Methylencitryloxytoluylsäure 407, 468.
 Methylencitrylsalicylsäure 407, 468.
 Methylen-cotoinhydrochinon 286.
 Methylen-cotoinresorcin 286.
 Methylendi-acetat 28, 421.
 Methylendibenzamid 663.
 Methylendichlordiäthyläther 136, 396.
 Methylendichlordiisopropyläther 135, 137, 396, siehe auch Dichlor-isopropylmethylat.
 Methylendichlordipropyläther 137, 396.
 Methylendicotoin 286.
 Methylendiguajacol 283.
 Methylendimalonäther 403, 405, 436.
 Methylendioxyphenylcarbamid 691, 963.
 Methylendioxyphenylharnstoff 691, 693.
 Methylendisaccharin 717.
 Methylendiurethan 683.
 Methylenitan 8.
 Methylenjodid 129.
 Methylformamid 69, 102, 655, 656, 657.
 Methylformanilid 659.

- Methylformylphenetidid 98, 642, 656, 657, 687.
 Methylfructosid 247.
 Methylgalaktosid 246.
 Methylglycerinaldehyd 29, 195, 202.
 Methylglycerinaldehydacetal 34, 206, 396.
 Methylglycerinsäure 383.
 Methylglycin 68, 587, 590.
 Methylglykoheptosid 247.
 Methylglykokoll 81, 587.
 Methylglykolsäurephenetidid 661.
 Methylglykosid 5, 65, 102, 117, 243, 246, 247.
 Methylglyoxalindicarbonsäure 625.
 Methylguanidobuttersäure 586, 610.
 Methylguanidoessigsäure 590.
 Methylguanidopropionsäure 586, 588, 608.
 Methylguanidopropionsäurelactam 33, 472, 501, 592.
 Methylharnstoff 689.
 Methylheptandiol 198.
 Methylheptanoltrion 190.
 Methylheptenol 32, 79, 185, 186.
 Methylheptylcarbinol 85, 186.
 Methylheptylketon 755.
 Methylhexandiol 198.
 Methylhexantriol 208.
 Methylhexenol 32, 79, 185, 186.
 Methylhexylcarbinolschwefelsaures Baryum 30, 71, 418, 741.
 Methylhexylcarbinolschwefelsaures Calcium 418.
 Methylhexylcarbinolschwefelsaures Kalium 66, 405, 418.
 Methylhexylcyclohexanon 756.
 Methylhydroxylaminopropandiol 68, 199.
 Methylimidazolphenylrosindulinchlorid 556, 558.
 Methylimidazolylmercaptan 34, 82, 119, 472, 497, 742.
 Methylisoamylimidazolylmercaptan 82, 472, 497, 742.
 Methylisocyanid 759.
 Methylisocyanid-chlorhydrat 759.
 Methylisooxychryszazin 257.
 Methylisopropylbenzol 109, 384.
 Methylisopropylbenzolsulfonsaures Baryum 66, 90, 91, 109, 384, 386, 387.
 Methylisopropylcyclohexanol 36, 187, 188.
 Methylisopropylcyclohexanon 754, 757.
 Methylisopropylcyclohexanon 756.
 Methylisopropylcyclohexanon-carbonsäureäthylester 403, 405, 433.
 Methylisorhamnosid 246.
 Methylisovalerianat 427.
 Methyljodäthyläther 31, 66, 135, 136, 395.
 Methyllactosidheptaacetat 426.
 Methyllleucylglycin 587, 636.
 Methyllleucylglycinanhydrid 656, 680.
 Methylmalonamid 665.
 Methylmalonitril 83, 721, 724.
 Methylmaltosid 247.
 Methylmethoäthylbenzoylpropionsäure 337.
 Methylmethoxychinazolin 533.
 Methylmethoxynaphthalinphthaloylsäure 359.
 Methylmethoxyphenyloxazolin 494.
 Methylnaphthalin 753.
 Methylnicotin 548.
 Methylnitrophensulfonsäuredisulfid 175.
 Methylnitrophenylphenyldihydroaminophentriazin 523.
 Methylnitrosolsaures Kalium 33, 291.
 Methylnonyläther 393.
 Methylolhydroxylaminopropandiol 208.
 Methyloxykyanäthin 498.
 Methyloxynaphthalinphthaloylsäure 356.

- Methyloxypiperidon 676.
 Methyloxyprolin 31, 68, 96, 589, 616, 644.
 Methyloxythiazolcarbonsäure 376.
 Methyloxythiazolcarbonsäureacetylureid 29, 69, 70, 686, 687, 701, 741.
 Methylpentandiol 29, 197, 198.
 Methylpentansäuredimethylsäureester 436.
 Methylpentantriol 85, 206, 207, 208.
 Methylpentantrioltriacetat 406, 423.
 Methylpentenol 32, 79, 185, 186.
 Methylphenacetin 660.
 Methylphenazonium-methylsulfat 554.
 Methylphenylalaninamid 482, 674.
 Methylphenyldihydrochinazolin 533.
 Methylphenylimidazolylmercaptan 472, 497, 742.
 Methylphloroglucin 5, 29, 65, 80, 100, 117, 267, 269, 284.
 Methylpiperin 84, 656, 664.
 Methylpropyläthylenoxyd 395.
 Methylpropylbrompropionylguajacol 406, 430.
 Methylpropylcarbinolurethan 5, 683.
 Methylpropyljodpropionylguajacol 406, 430.
 Methylpropylmaleinimid 679.
 Methylpropylmaleinsäureanhydrid 305.
 Methylpseudobutylketoxim 290.
 Methylpseudolutidostyryl 504.
 Methylpyrrolidoncarbonsäureamid 675.
 Methylquecksilberjodid 760.
 Methylrhamnosid 244, 246.
 Methylsaccharin 29, 69, 81, 100, 703, 710, 716, 796, 800.
 Methylsäurebutandioldisäuretriäthylester 437.
 Methylschwefelsaures Baryum 409, 418.
 Methylstrychnin 564.
 Methylsulfonsaures Blei 71, 77, 384.
 Methylsulfonsaures Silber 28, 30, 71, 77, 384.
 Methyltetrahydrochinazolin 479.
 Methyltetrahydrochinolin 485.
 Methyltetrahydropapaverin 485.
 Methyltetrose 209.
 Methyltetroseäthylmercaptal 743.
 Methyltetrosediacetamid 69, 242, 659.
 Methylthiazolcarbonsäure 624.
 Methylthiazolcarbonsäureäthylester 31, 67, 112, 405, 408, 460, 503, 687, 740.
 Methylthiobiuret 83, 749.
 Methylthiodiphenylamin-diphthaloylsäure 346.
 Methyltoluthiazolin 36, 495.
 Methyltriäthylammoniumhydroxyd 543.
 Methyltriäthylammoniumjodid 83, 542, 543.
 Methyltrichloräthylalkohol-allophansäureester 698.
 Methyltrioxyanthrachinon 257.
 Methyltriphenylphosphoniumjodid 567.
 Methylweinsäure 465.
 Methylweinsäures Baryum 465.
 Methylxylosid 245.
 Milchsäure 44, 45, 369.
 Milchsäurealdehyd 198, 394.
 Milchsäureanhydrid 299, 369, 406, 465.
 Milchsäureglykosid 250.
 Milchsäurenaphtholester 431.
 Milchsäurenitril 34, 720, 725.
 Milchsäurephenetidid 662.
 Milchsäuresantalolester 431.
 Milchsäuretetrachloräthylsäureäthylester 126.
 Milchsäures Zink 5.
 Milchzucker 8, 45, 231.
 Milchzuckertetraacetat 29, 407, 424.

Morin 5, 29, 65, 89, 267, 268, 288.
Moringersäure 287.
Morinsäure 288.
Morphin 46, 85, 255, 461, 472, 486.
Morphinäthyläther-chlorhydrat 487.
Morphinbenzyläther 487.
Morphincarbonsäureäthylester-chlorhydrat 487.
Morphincarbonsäureisobutylester-chlorhydrat 487.
Morphincarbonsäuremethylester-chlorhydrat 487.
Morphincarbonsäurepropylester-chlorhydrat 487.
Morphinglykosid 255, 487.
Morphinmethyläther 487.
Morrhuin 538.
Moschatin 35, 538.
Mundhöhle II.
Murrayin 259.
Musculus genioglossus II.
Musculus hyoglossus II, 12.
Mydrol 557.
Myricylchlorid 129.
Myricylcyanid 724.
Myricyljodid 129.
Mykose 231.
Myronsaures Kalium 34, 259.
Myroxocarpin 764.

Napellin 534.
Naphthacridine 550.
Naphthacridiniumjodmethyolat 552.
Naphthalsäures Natrium 309.
Naphthenolbutenylonsäure 337.
Naphthentriol 285.
Naphthenyldioxytetrazotsäure 733.
Naphthionsäure 741.
Naphthionsäures Natrium 28, 40, 41, 68, 71, 110, 639, 644.
Naphthoësäure 305, 306.
Naphthol 271.
Naphtholazoanissäure 735.

Naphtholazohippursäure 734.
Naphtholdisulfonsäureazoanissäure 736.
Naphtholdisulfonsäureazobenzoësäure 736.
Naphthol-eucalyptol 273.
Naphtholglykosid 252.
Naphtholmethylätherphthaloylsäure 328.
Naphtholmethylätherphthaloylsaures Natrium 90.
Naphtholsulfonsäure 28, 384, 388, 740, 741.
Naphtholsulfonsäureazoanissäure 736.
Naphtholsulfonsäureazobenzoësäure 735.
Naphtholsulfonsäures Calcium 66, 389.
Naphthophenazine 553.
Naphthopikrinsäure 180.
Naphthosultamdisulfonsäure 389, 707.
Naphthotriazine 653.
Naphthoxacetsäure 312.
Naphthoxylessigsäurealphylester 445.
Naphthoylbenzoësäure II3, 319, 323, 343.
Naphthoylbenzoësäures Natrium 30.
Naphthoylchlorbenzoësäure 350.
Naphthoylchlorbenzoësäure 350.
Naphthoyltetrachlorbenzoësäure 351.
Naphthylamin 110.
Naphthylbenzglykocyamin 29, 68, 93, 491, 586, 588, 623.
Naphthylbenzoylsulfoharnstoff 749.
Naphthylbiguanid 493.
Naphthylcinchotoxol 472, 515.
Naphthylphenyldihydronaphthotriazin 528.
Naphthylsulfid-dimethylsulfat 543, 740.

- Naphthylthioharnstoff 747.
 Narcein 33, 332, 481.
 Naringenin 254, 285, 401, 406, 451.
 Naringin 254.
 Narkotin 486.
 Nasenrachenraum 17.
 Natriumacetat 33, 301.
 Natriumammoniumsulfat 58.
 Natriumazimid 732.
 Natriumbenzoat 305.
 Natriumbromid 57, 58, 61.
 Natriumcamphorat 303.
 Natriumcarbonat 58.
 Natriumcitrat 371.
 Natriumfluorid 58.
 Natriumformiat 33, 300.
 Natriumgoldoxydulthiosulfat 57.
 Natriumhaloide 60.
 Natriumhexametaphosphat 57.
 Natriumhydrat 24, 43, 62.
 Natriumhypophosphat 57, 60.
 Natriumhyposulfat 57.
 Natriumionen 61.
 Natriumisovalerianat 302.
 Natriumjodid 57, 58, 61.
 Natriumlactat 369.
 Natriumphosphat 58.
 Natriumsalicylat 373.
 Natriumsulfat 24, 58, 61.
 Natriumthiosulfat 57.
 Natriumvanadinat 57.
 Natriumwolframat 57.
 Natronlauge 24, 43, 62.
 Nericin 264.
 Neriodorein 264.
 Nerolinphthaloylsäure 65, 319, 328.
 Nervenzellen 14.
 Nervus facialis 15.
 Nervus glossopharyngeus 12, 14,
 15, 24, 49.
 Nervus hypoglossus 12.
 Nervus lingualis 12, 15.
 Nervus trigeminus 15.
 Neurodin 684.
 Neuroepithelzellen 13.
 Neuronal 658.
 Neuronen 14.
 Nickel 23.
 Nickelacetat 30.
 Nickellactat 299, 368, 369.
 Nickelsalze 57.
 Nickelthiosulfat 57.
 Nicotin 483, 505.
 Nicotellin 538.
 Nicotin 45, 94, 483, 505.
 Nicotinsäure 626.
 Nicotinsäureäthylester 459.
 Nipecotinsäuredimethylbetain 542,
 543, 562.
 Nitramine 118, 176.
 Nitranilin 31, 67, 86, 100, 107, 120,
 121, 147, 148, 151, 153, 154, 169.
 Nitraniline 470.
 Nitranilinsulfonsäure 167, 168.
 Nitranilsäure 173.
 Nitranisol 67, 112, 114, 149, 159,
 160, 505.
 Nitranisole 86, 392, 471.
 Nitrationen 62.
 Nitrile 65, 69, 118, 720.
 Nitroacetobrenzcatechin 146, 289.
 Nitroacetophenoncarbonsäure 339.
 Nitroacetopiperon 146.
 Nitroacetoveratron 146.
 Nitroacetylaminocarboxybenzoyl-
 benzoësäure 351.
 Nitroacetylaminomethylbenzoyl-
 benzoësäure 351.
 Nitroäpfelsäurediäthylester 33,
 414.
 Nitroäpfelsäuredimethylester 413.
 Nitroäpfelsäuredipropylester 414.
 Nitroäpfelsäureester 411.
 Nitroäthan 79, 141.
 Nitroäther 142.
 Nitroäthoxychinolin 149.
 Nitroäthyläther 144.
 Nitroäthylalkohol 28, 142.
 Nitroäthylidenmilchsäureester 31.
 Nitroalkohole 142, 185.
 Nitroallyl 141.
 Nitroaminobenzoësäure 67, 75, 88,
 103, 108, 120, 148, 153, 154, 155,
 161.

- Nitroaminobenzoësäuren 147.
 Nitroaminodimethylanilin 150, 152.
 Nitroaminophenol 55, 67, 75, 88, 104, 108, 121, 123, 147, 148, 149, 150, 153.
 Nitroaminoverbindungen 150.
 Nitroanthranilsäure 148, 153, 154.
 Nitrobenzaldehyd 754.
 Nitrobenzaldehyd-ammoniumbisulfid 385.
 Nitrobenzaldoxim 32, 67, 97, 149, 169, 290, 293.
 Nitrobenzaldoximacetsäure 67, 104, 106, 313.
 Nitrobenzaldoximacetsaures Natrium 29, 86.
 Nitrobenzaldoxime 86.
 Nitrobenzaldoximessigsäure 67, 104, 106, 313.
 Nitrobenzaldoximessigsäures Natrium 29, 86, 314.
 Nitrobenzamid 116, 170, 662.
 Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure 733.
 Nitrobenzhydrazid 170, 662.
 Nitrobenzoësäure 29, 105, 108, 116, 120, 148, 149, 153, 155, 161, 162.
 Nitrobenzoësäureäthylester 28, 170, 443.
 Nitrobenzoësäuremethylester 170, 443.
 Nitrobenzoësäuren 55, 86, 299.
 Nitrobenzol 10, 67, 72, 78, 104, 107, 110, 112, 114, 147, 148, 149, 739.
 Nitrobenzolzdimethylnitramid 705.
 Nitrobenzolsulfonsäure 110, 148, 167.
 Nitrobenzolsulfonsäuren 70, 118, 167, 740.
 Nitrobenzophenondicarbonsäure 67, 325.
 Nitrobenzoylameisensäure 166, 333.
 Nitrobenzoylbenzoësäure 29, 67, 106, 320, 321, 366.
 Nitrobenzoylbenzoylbenzoësäure 366.
 Nitrobenzoylchinin 512.
 Nitrobenzoylessigäther 170, 404, 406, 443.
 Nitrobenzoyl Eugenol 170, 443.
 Nitrobenzoylsalicylsäure 365.
 Nitrobenzoyltoluylsäuren 367.
 Nitrobenzylbornylamin 170, 476.
 Nitrobenzylsaccharin 717, 801.
 Nitrobenzylsulfonsäuren 392.
 Nitrobenzocatechinmethylenäther 160.
 Nitrobromanilin 55, 75.
 Nitrobromtoluolsulfonsäure 167.
 Nitrobutan 36, 141.
 Nitrobutanol 141, 142.
 Nitrocarbaminsaccharin 720.
 Nitrocarbonsäuren 161.
 Nitrochinolin 113, 506.
 Nitrochinoline 150, 155.
 Nitrochloranilin 75.
 Nitrochlorbenzoylbenzoësäure 351.
 Nitrocumarsäure 67, 76, 89, 148, 149, 161, 165, 166, 268, 369, 381.
 Nitrocyanphenol 69, 103, 657, 721, 728.
 Nitrodiazobenzolsäure 67, 100, 105, 149, 176.
 Nitrodiazophenol 69, 114, 121, 731, 733.
 Nitrodiazotoluolsäure 100, 149, 176.
 Nitrodimethylaminobenzophenon-carbonsäure 329; siehe auch 104, 106, 170, 330.
 Nitrodimethylaminobenzophenon-carbonsaures Natrium 29; siehe auch 104, 106, 170, 329, 330.
 Nitrodimethylaminobenzoylbenzoësäuren 104, 106, 170, 329, 330.
 Nitrodimethylanilin 155.
 Nitrodimethylanilinphthaloylsäuren 320; siehe auch 29, 104, 106, 170, 329, 330.
 Nitrodioxychinolin 28, 32, 63, 509.
 Nitrodiphensäure 163, 307, 308.
 Nitroform 142.

- Nitroentisinsäure 165.
 Nitroglycerin 5, 31, 414.
 Nitroglykolsäureäthylester 32, 410.
 Nitrogruppe 314.
 Nitrohexan 67, 141, 142.
 Nitrohydrocarbostyrilessigsäure
 588, 360, 677.
 Nitrohydrochinon 67, 76, 102, 148,
 149, 159, 268.
 Nitroisobutylalkohol 141, 142, 143.
 Nitroisobutylcarbinol 85, 141, 143.
 Nitroisobutylglycerin 141, 143,
 209.
 Nitroisobutylglykol 141, 143, 205.
 Nitroisooheptanol 143.
 Nitroisohexanol 141, 143.
 Nitroisohexanolacetat 421.
 Nitroisopentanol 85, 141, 143.
 Nitroisopropylalkohol 85, 141, 142.
 Nitrokohlenwasserstoffe 141, 149.
 Nitrokresol 31, 67, 76; 102, 147,
 148, 149, 156, 268.
 Nitrokresoldimethylthionium-
 chinon 570.
 Nitrolsäuren 65, 144, 289, 298.
 Nitromalonäther 34, 404, 405, 437.
 Nitromalonsäurediäthylester 34,
 404, 405, 437.
 Nitromandelsäure 32, 166, 380.
 Nitromesidin 150, 152.
 Nitromethanazobenzoësäure 734.
 Nitromethyläthylisoxazolone 114.
 Nitromethylbutanol 143.
 Nitromethylchinolin 506.
 Nitromethyl-dimethylamino-
 benzoylbenzoësäure 107, 170,
 331.
 Nitromethylisoxazolone 30, 67, 146.
 Nitromethylolbutandiol 144, 209.
 Nitromethylolpropandiol 143.
 Nitromethylpentamethylen 142.
 Nitromethylpentan 142.
 Nitromethylpentanol 141, 143.
 Nitromethylphenyläther 160.
 Nitromethylphenyläthersulfon-
 säure 168.
 Nitromethylpropan 141.
 Nitromethylpropandiol 143.
 Nitromethylsaccharin 719.
 Nitromilchsäureäthylester 432.
 Nitromilchsäuremethylester 32,
 410.
 Nitron 531.
 Nitronaphthalincarbonsäuren 161,
 299.
 Nitronaphthalinsulfonsäure 168,
 169.
 Nitronaphthalinsulfonsäuren 70,
 118, 740.
 Nitronaphthylamin 67, 155.
 Nitrooxybenzoësäure 67, 76, 89,
 105, 120, 148, 149, 161, 164, 165,
 268.
 Nitrooxybenzoësäuren 369, 375.
 Nitrooxybenzonitril 30, 67, 76,
 158, 274, 722.
 Nitrooxybenzylsulfonsäuren 392.
 Nitrooxychinon 298.
 Nitrooxynaphthoylbenzoësäuren
 357.
 Nitrooxyphenylazimid 275.
 Nitrooxyphenyltrimethylammo-
 niumhydroxydanhydrid 545.
 Nitropentan 34, 67, 141.
 Nitropentanol 85, 141, 142.
 Nitrophenetol 67, 160.
 Nitrophenol 67, 75, 108, 120, 121,
 123, 147, 149, 150, 156, 158, 268,
 733.
 Nitrophenoläther 159, 161.
 Nitrophenole 86, 156.
 Nitrophenolmethoxymethyläther
 67, 160, 392.
 Nitrophenoxacetsäure 310; siehe
 auch 33, 149, 166.
 Nitrophenoxyessigsäure 33, 149,
 166, 310.
 Nitrophenylalanin 68, 103, 585,
 587, 588, 603.
 Nitrophenylaminopropionsäure 29.
 Nitrophenylbiguanid 472, 493.
 Nitrophenylhydrazin 67, 155.
 Nitrophenylmethyl-dihydro-
 naphthotriazin 528.

- Nitrophenylmethylnitropyrazolon 517.
 Nitrophenylnitroäthanolnatrium 67, 146, 149.
 Nitrophenylnitrophenyldihydro-naphthotriazin 528.
 Nitrophenylphenyldihydro-naphthotriazin 527.
 Nitrophenylsulfophenyldisulfo-dihydronaphthotriazin 654.
 Nitrophloroglucin 122, 148, 159, 268.
 Nitrophthalsäure 149, 163.
 Nitropiperonaloxim 105, 169, 295.
 Nitropiperonylsäurenitril 103, 160, 722, 729.
 Nitropropan 79, 141.
 Nitropropanol 28, 142.
 Nitropropanolacetat 421.
 Nitropropylalkohol 85, 141.
 Nitropyrogallol 283.
 Nitropyrogallolcarbonat 272.
 Nitropyruvinureid 67, 69, 145, 686, 700.
 Nitroresorcin 67, 76, 102, 104, 148, 149, 158, 159, 268.
 Nitrosaccharin 105, 123, 702, 703, 713, 714.
 Nitrosaccharin, Ammoniumsalz 714, 715.
 Nitrosaccharin, Baryumsalz 714.
 Nitrosaccharin, Natriumsalz 713.
 Nitrosalicylaldehyd 67, 158, 268.
 Nitrosalicylsäure 5, 88, 106, 123, 148, 164.
 Nitrosalicylsäuren 369, 373.
 Nitrosoconiin 758.
 Nitrosodiäthylamin 758.
 Nitrosodimethylaminobenzoylbenzoësäure 360.
 Nitrosomethylurethan 39.
 Nitrosooxynaphthoylbenzoësäure 357.
 Nitrosophenolphthaloylsäure 352.
 Nitrosopiperidin 34, 758.
 Nitrosoverbindungen 758.
 Nitrostyrol 30, 31, 67, 145, 150.
 Nitrosucrol 103.
 Nitrosulfonaphthylphenyldihydro-naphthotriazinsulfonsäure 651.
 Nitrotartronsäureäther 404, 405, 414, 437.
 Nitrotartronsäurediäthylester 404, 405, 414, 437.
 Nitrothiophen 67, 70, 78, 114, 147, 149, 739.
 Nitrotoluchinolin 155.
 Nitrotoluchinolin-jodmethylat 549.
 Nitrotoluidin 67, 75, 87, 88, 100, 148, 149, 150, 151, 152, 153.
 Nitrotoluidine 79, 147.
 Nitrotoluidinsulfonsäure 168.
 Nitrotoluolsulfonsäure 148, 167.
 Nitrotoluylbenzoësäure 67, 322.
 Nitrotoluylbenzoësäures Natrium 29; siehe auch 67, 322.
 Nitrotrimethylaminophenol 545.
 Nitrotrimethylanilinbromid 545.
 Nitrotyrosin 587, 605.
 Nitrouraminobenzoësäure 163.
 Nitroverbindungen 65, 67, 140.
 Nitroweinsäureester 411.
 Nitrozimtsäure 40, 162, 163.
 Nitrozimtsäuren 86.
 Norsilvatsäure 764.
 Nosophen 380.
 Nupharin 40, 538.
 Octandiendiol 197.
 Octandiol 31, 197.
 Octanol 186.
 Octanolsäure 369.
 Octylalkohol 31, 85, 185, 186.
 Octylbenzol 31, 64, 66, 753.
 Octylcaprylat 405, 428.
 Octylerythrit 211, 212, 213.
 Octylnitrolsäure 144.
 Octylvalerianat 427.
 Önanthol 31, 66, 753.
 Önanthonitril 724.
 Önanthsaures Baryum 302.
 Önanthylidendiphenylsulfoharnstoff 750.

- Ol-cyclohexantrion 28, 30, 63, 100, 188, 203.
 Ol-cyclohexantrionmethyläther 100, 188.
 Oleandrin 538.
 Olivetorsäure 28, 764.
 Olivil 29, 66, 764.
 Ol-methylcyclohexantrion 394.
 Onocerin 764.
 Ononin 264.
 Onospin 265.
 Opianylchinaldin 510.
 Orbiculatsäure 764.
 Orcin 65, 80, 89, 267, 268, 269, 279, 280.
 Orcindiacetat 66, 402, 406, 408, 409, 410, 422.
 Orcindibenzoat 406, 408, 409, 441, 442.
 Orcindibutyrat 406, 408, 427.
 Orcinester 108.
 Orexin 532.
 Orotsäure 298, 701.
 Orotsäuremethylester 701.
 Orsellinsäure 369, 377.
 Orsellinsäureäthylester 449.
 Orsellinsaurer Erythrit 450.
 Orthoform 35, 458.
 Orthoform neu 35, 459, 493.
 Orthosiliciumameisensäurepropyläther 66, 393, 400.
 Osmiumsames Kalium 57.
 Osotriazol 68, 69, 471, 530.
 Ouabain 261.
 Oxacetsäuren 64, 310.
 Oxaläther 139; siehe auch 5, 436, 441.
 Oxalaminothionaphthol 472, 495.
 Oxalaminothiophenol 472, 495.
 Oxalaminotrimethylphenolammon 87, 562.
 Oxalanisididdisulfonsäure 34, 390, 670, 691.
 Oxalhydroxamsäure 665.
 Oxalpropylin 34, 496.
 Oxalsäure 24, 45, 62.
 Oxalsäureäther 5, 139, 436, 441.
 Oxalsäureäthylester 5, 139, 436, 441.
 Oxalsäurenitril 722.
 Oxalsäureperchloräthylester 138, 436.
 Oxalsäureperchlordiäthylester 138, 436.
 Oxalsames Kalium 34.
 Oxaluranilid 699.
 Oxalylaminonaphthylmercaptan 495.
 Oxalylaminophenylmercaptan 495.
 Oxalylharnstoff 700.
 Oxalyltoluylendiamin 531, 677.
 Oxamid 665.
 Oxaminsäure 35, 667.
 Oxaminsäureperchloräthylester 67, 72, 126, 138, 408, 411, 441, 659.
 Oxazole 470, 494.
 Oximacetsäuren 9, 65, 67, 118, 299, 313.
 Oxime 65, 67, 118, 289.
 Oximidoessigacetsäure 316.
 Oximidopropionacetsäure 316.
 Oxindol 676.
 Oxoniumverbindungen 64, 541, 542, 570.
 Oxyacanthin 538.
 Oxyacetophenon 254.
 Oxyäthoxybenzoylbenzoësäure 354.
 Oxyäthylaminobenzoylbenzoësäure 362.
 Oxyäthylbenzylaminobenzoylbenzoësäure 363.
 Oxyäthylsaccharin 717, 801.
 Oxyaminobornsteinsäure 616.
 Oxyaminonaphthoylbenzoësäure 363.
 Oxybenzaldehyd 28, 268, 270.
 Oxybenzaldehyde 86.
 Oxybenzaldoxim 67, 113, 275, 293.
 Oxybenzamid 276, 663.
 Oxybenzamide 86.
 Oxybenzoësäure 66, 105, 111, 120, 374, 375.
 Oxybenzoësäuren 369, 373.

Oxybenzoësaures Natrium 86.
 Oxybenzoëtrisulfonsäure III.
 Oxybenzolazonaphthoylbenzoë-
 säure 357.
 Oxybenzonnitril 274.
 Oxybenzoylbenzoësäure 319, 325,
 351.
 Oxybenzoylguajacol 406, 449.
 Oxybenzoylkresol 449.
 Oxybenzoylphenol 449.
 Oxybenzylalkohol 270.
 Oxybenzylharnstoff 687.
 Oxybenzylsenföl 751.
 Oxybenzylsulfonsäuren 392.
 Oxybuttersäureanhydrid 66, 99,
 301, 409, 410, 462.
 Oxybuttersäurenitril 36, 69, 85,
 720, 721, 722, 725, 726.
 Oxybutyraldehyd 190.
 Oxybutyronitril 29, 301.
 Oxycamphoronsäure 371.
 Oxycapronsäuren 85, 368, 370.
 Oxycapronylprolinamid 672.
 Oxycapronylprolinlacton 676.
 Oxycaprylsäure 35, 370.
 Oxycarbanil 685.
 Oxycarbanilid 276, 690.
 Oxycarbonsäuren 299.
 Oxychinaldin 472, 505, 508.
 Oxychinolin 91, 472, 507.
 Oxychinoline 472.
 Oxychinolinmethylol 275, 509.
 Oxychinolinmorphinäther 487, 510.
 Oxychinolin-sulfat 34.
 Oxychinolinsulfonsaures Natrium
 645.
 Oxychlorbenzoylbenzoësäure 352.
 Oxycyanzimtsaures Natrium 382.
 Oxydiacetyloxim 291.
 Oxydiäthylaminobenzoylbenzoë-
 säure 362.
 Oxydimethoxynaphthoylbenzoë-
 säure 357.
 Oxydimethylaminobenzoylbenzoë-
 säure 362.
 Oxydimethylaminobenzoyl-
 propionsäure 338.

Cohn, Organ. Geschmacksstoffe.

Oxydimethylbenzoylbenzoësäure
 352.
 Oxydimethylchinolin 508.
 Oxydiphensäure 309.
 Oxyguanin 501.
 Oxyhydrochinin 513.
 Oxyhygrinsäure 616.
 Oxyisobutylelessigsäuren 85, 368,
 370.
 Oxyisocapronylprolinamid 673.
 Oxyisocarboxystyrylphthaloylsäure
 341.
 Oxyleucotin 400.
 Oxymandelsäurealdehyd 34, 192,
 271.
 Oxymethoxybenzoylbenzoësäure
 354.
 Oxymethoxybenzoylpropionsäure
 338.
 Oxymethoxydimethylchinaldin
 508.
 Oxymethoxynaphthoylbenzoë-
 säure 358.
 Oxymethylacetamid 657.
 Oxymethylaminobenzoylbenzoë-
 säure 362.
 Oxymethylbenzoylbenzoësäuren
 352.
 Oxymethylfurfurol 192.
 Oxymethylphthalimid 679.
 Oxymethylsaccharin 679, 717, 802.
 Oxynaphthoësäure 66, 368, 376.
 Oxynaphthoësaures Natrium 31.
 Oxynaphthoylacrylsäure 337.
 Oxynaphthoylbenzoësäure 326,
 327.
 Oxynaphthoylbenzoësaures
 Natrium 30.
 Oxyptaldin 538.
 Oxyphenyläthylalkohol 270.
 Oxyphenylazimid 31, 69, 86, 274,
 275, 731, 732, 737.
 Oxyphenylbenzylamin 476.
 Oxyphenylbiguanid 472, 493.
 Oxyphenylelessigsäure 383.
 Oxyphenylharnstoff 31, 69, 101,
 115, 276, 685, 689, 690, 822.

- Oxyphenylharnstoffe 87.
 Oxyphenylmethylacridinium-
 chlorid 551.
 Oxyphenylmethylharnstoff 690.
 Oxyphenyloxamid 276, 666.
 Oxyphenyloxaminsäure 69, 655,
 656, 667, 668.
 Oxyphenyloxaminsäureäthylester
 276, 451, 665.
 Oxyphenyloxaminsaures Natrium
 86, 276.
 Oxyphenyloxaminsäure 69, 655, 656,
 667, 668.
 Oxyphenylphenetidylharnstoff 69,
 93, 277, 642, 686, 687, 691, 692.
 Oxyphenylphenylaminodihydro-
 phentriazinsulfonsäure 648.
 Oxyphenylphenyldihydroamino-
 phentriazin 521.
 Oxyphenylthioharnstoff 747.
 Oxyphenyltolylaminobenzoyl-
 benzoësäure 363.
 Oxyphenyltrimethylammonium-
 hydroxyd 545, 546.
 Oxy Piperidon 69, 81, 200, 655, 656,
 676.
 Oxyprolin 28, 68, 96, 589, 615, 616.
 Oxypropionsäure 369.
 Oxyprolidincarbonsäure 96, 615.
 Oxyprolidon 29, 69, 81, 200, 655,
 656, 675.
 Oxysäuren 64, 367.
 Oxysalicylsäure 283.
 Oxysubersäure 369.
 Oxytetrahydroäthylchinolin-
 chlorhydrat 485.
 Oxytetramethylbenzoylbenzoë-
 säure 356.
 Oxytolylbenzoësäure 326.
 Oxytrimethoxybenzoylbenzoë-
 säure 356.
 Oxyzimtsäuren 86.
 Panaquilon 66, 764.
 Papaverin 516.
 Papaverosin 538.
 Papillae caliciformes 11, 25.
 Papillae circumvallatae 11, 12, 13,
 17; siehe auch P. vallatae.
 Papillae filiformes 11.
 Papillae foliatae 11, 15, 17.
 Papillae fungiformes 11, 12.
 Papillae vallatae 11, 12, 14.
 Parabansäure 64, 700.
 Parachloralose 398.
 Parageusie 52.
 Paraglykocholsäure 671.
 Paraldehyd 26, 393.
 Parasacharin 236.
 Parellsäure 764.
 Paricin 538.
 Paridin 265.
 Parillin 265.
 Paristypnin 27, 244, 265.
 Parvolindicarbonsäure 32, 627.
 Paukenhöhle 15.
 Paukenhöhlennerv 15.
 Paytin 538.
 Pellotin 539.
 Pentaacetylglykosen 425.
 Pentabrompropan 132.
 Pentachloraceton 36, 755.
 Pentachloräthan 5, 29, 71, 132.
 Pentachloräther 126, 136, siehe
 auch 66, 71, 395.
 Pentachloräthyläther 66, 71, 395,
 siehe auch 126, 136.
 Pentachlormethylhexylketon 755.
 Pentachlororcin 23, 33, 758.
 Pentachloroxamäthan 69, 655, 659.
 Pentachlorpropiophenoncarbon-
 säure 340.
 Pentadigalloylglykose 260.
 Pentagalloylglykose 450.
 Pentaglycylglycinmethylester 584.
 Pentaldoltriacetat 34, 423.
 Pentamethyläthanolacetat 34, 420.
 Pentamethylenglykol 34, 196.
 Pentamethylpyrrolidincarbon-
 säure 609.
 Pentandiol 196.
 Pentanolnitril 725.
 Pentantriol 5, 207.
 Pentaoxybenzophenon 287.

- Pentapeptide 638.
 Pentenylglycerin 31, 117, 207.
 Pentylenglykol 117, 196.
 Peptide 575, 582, 586, 632; siehe auch 65.
 Perbromäthylen 132.
 Perchloraceton 72, 126, 139, 755.
 Perchloräthylloxalsäures Ammonium 138, 466.
 Perchlorcyanpropionamid 69, 72, 126, 140, 655, 656, 659, 721, 726.
 Perchlorcyanpropionsäure 301.
 Perchloressigäther 428.
 Perchlormethyläther 136.
 Perchlorsebacinsäurebutylester 72, 138, 438.
 Perchlorsebacinsäureisoamylester 72, 138, 438.
 Perchlorvinyläther 66, 71, 126, 136, 395.
 Periplocin 259.
 Peronin 487.
 Perseit 226.
 Perseitheptaacetat 407, 426.
 Perseulose 229.
 Pertusarin 764.
 Pertusarsäure 764.
 Perzeption 14, 41.
 Phaseomannit 227.
 Phenacetin 311, 660, 691.
 Phenacetinurethan 660, 684.
 Phenacyllävulinsäure 32, 334.
 Phenacyloxyphenylharnstoff 693.
 Phenacylpyridincarbonsäure 342.
 Phenacylsaccharin 801.
 Phenäthyldioxytetrazotsäure 733.
 Phenanthren 110, 384.
 Phenanthrendisulfonsäure 32, 387.
 Phenanthrensulfonsäure 32, 387.
 Phenanthridin 533.
 Phenanthrylbenzoylbenzoësäure 345.
 Phenazine 553.
 Phenetidin-chlorhydrat 820.
 Phenetidinmethylsulfonsäure 741.
 Phenetidinmethylsulfonsäures Natrium 71, 623, 741.
 Phenetidylthiocarbamat 822.
 Phenetidylkohlenensäurechlorid 820.
 Phenetidylmethylsulfonsäures Natrium 71, 623, 741.
 Phenetolcarbamid 686, 691, siehe auch 69, 81, 687, 691, 693, 820, ferner Dulcin, Sucrol.
 Phenetolcarbaminsäureäthylester 684.
 Phenetolcarbaminsäuremethylester 684.
 Phenetolcarbaminsäuretrichlorisopropylester 864.
 Phenetolharnstoff 69, 81, 686, 687, 691, 693, 820; siehe ferner Dulcin, Sucrol.
 Phenetolphthaloylsäure 66, 320, 327.
 Phenetyllallylthioharnstoff 691, 748.
 Phenetylaminomethylsulfonsäures Natrium 687, siehe auch phenetidylmethylsulfonsäures Natrium.
 Phenetylbiquanid 472, 493, 691.
 Phenetylcarbamid siehe Phenetolcarbamid.
 Phenetylcarbaminsäureäthylester 821.
 Phenetylharnstoff siehe Phenetolharnstoff.
 Phenetylisocyanat 822.
 Phenetyloxamid 666, 667, 691.
 Phenetyloxaminsäureäthylester 452, 665, 691.
 Phenetylphenyldihydronaphthotriazinsulfonsäure 651.
 Phenetylsemicarbazid 691, 697.
 Phenmethyltriazin 522.
 Phenokoll-chlorhydrat 33, 661.
 Phenokoll-salicylat 123.
 Phenol 65, 111, 112, 115, 268, 269.
 Phenoläther 66, 393.
 Phenol aus Phenanthrendisulfonsäure 283.
 Phenolazobenzoësäure 734.

Phenole 64, 65, 266.
Phenolester 403.
Phenole, stickstoffhaltige 274.
Phenolglykosid 9, 115, 251; siehe auch 102.
Phenolglykoside 245, 251.
Phenolglykosidtetraacetat 120, 424; siehe auch 406.
Phenolphthalein 66, 380.
Phenolphthalin 29, 369, 380, 383.
Phenolsaccharin 803.
Phenolsulfonsäure 387.
Phenolsulfonsäureazobenzoësäure 735.
Phenolsulfonsäuren 384, 740.
Phenolsulfonsaures Natrium III, 387.
Phenolsulfonsaures Silber 28, 384, 387.
Phenosal 670.
Phenose 185, 227, 228.
Phenose-trichlorhydrin 211.
Phenoxacetsäure 32, 102, 113, 310.
Phenoxacetsäureanhydrid 299, 312.
Phenoxäthylsaccharin 717, 802.
Phenoxyacetylsalicylsäure 407, 467.
Phenoxybenzoylbenzoësäure 328.
Phenoxybrombuttersäure 576.
Phenoxyacetamid 663.
Phenoxylessigsäure 310, siehe auch Phenoxacetsäure.
Phenoxylessigsäurealphy-lester 445.
Phenoxylessigsäurecarbamid 695.
Phenoxyoxychlorpropan 101, 115, 134, 189, 398.
Phenoxypropandiol 36, 101, 204, 399.
Phentriazin 522.
Phentriazine 519.
Phentriazinsulfonsäure aus Piperonal und Chrysoidin 649.
Phentriazinsulfonsäuren 70, 339, 741.
Phentriazole 470.

Phenylacetylenmethylisopropylhexahydrophenol 193.
Phenylacetylsulfoharnstoff 749.
Phenylacridiniumjodid 550.
Phenyläthersalicylsäure 31, 66, 400.
Phenyläthoxynaphthoketotriazin 530.
Phenyläthylaminomalonyldiphenyläthylamid 667.
Phenyläthylbarbitursäure 701.
Phenyläthyl-dihydronaphthotriazin 526.
Phenyläthylenätheroxybenzoësäure 400.
Phenyläthylglykosid 251.
Phenylalanin 28, 55, 68, 85, 96, 101, 102, 103, 107, 577, 578, 579, 581, 585, 588, 589, 602, 603, 608, 703.
Phenylalaninamid 673.
Phenylalaninester 581.
Phenylalanylalanin 633.
Phenylalanylglycin 33, 85, 589, 633.
Phenylalanylleucin 634.
Phenylalanylphenylalanin 634.
Phenylallylalkohol 32, 191.
Phenylamino-buttersäure 85, 579, 585, 588, 604.
Phenylaminocaprinsäure 607.
Phenylaminophenyl-dihydroaminophentriazin 523.
Phenylaminophenylglyoxy-säure 336.
Phenylaminovaleriansäure 607.
Phenylangelicalacton 462.
Phenylbenzalsultim 799.
Phenylbenzglykocyamin 30, 68, 93, 121, 491, 586, 588, 622.
Phenylbenzimidazoldiäthylhydroxyd 548.
Phenylbenzimidazoldimethylhydroxyd 548.
Phenylbenzoylbenzoësäure 323.
Phenylbenzoylsulfoharnstoff 749.
Phenylbiguanid 34, 472, 492.

Phenylbiguanidcarbonsäureäthylester 461, 493.
Phenylbiguanidcarbonsäureanhydrid 502.
Phenylbiguanidcarbonsäureester 461, 493.
Phenylbrenztraubensäure 333.
Phenylbromallyläther 398.
Phenylcarbaminsäureisopropylester 36, 684.
Phenylcarbylamin 759.
Phenylchinolincarbonsäure 629.
Phenylchinolincarbonsäureäthylester 459.
Phenylchinolincarbonsäuremethylester 459.
Phenylchinolincarbonsäurenaphtholester 460.
Phenylchinolincarbonsäurephenylester 459.
Phenylcinchoninsäuremethylbetain 563.
Phenylcinchotoxol 472, 515.
Phenylcyanazomethinphenylsulfonsäure 643.
Phenylcyanazomethinphenylsulfonsäures Kalium 33, 731.
Phenyldihydrochinazolin 532.
Phenyldihydroisochinolin 471, 516.
Phenyldihydronaphthotriazin 526.
Phenyldihydrothiourazil 750.
Phenyldimethyläthylmethylmorpholonammonbromid 120, 465, 547.
Phenyldimethylaminobenzoylmilchsäureäthylester-chlorhydrat 455.
Phenyldimethylaminobenzoylmilchsäuredimethylamid 675.
Phenyldimethylaminophenyldihydronaphthotriazin 527.
Phenyldimethylaminophenyldihydronaphthotriazinsulfonsäure 651.
Phenyldimethylbromisovalerylamino-pyrazolon 518, 662.

Phenyldimethylisovalerylamino-pyrazolon 518, 662.
Phenyldimethylpyrazolon 517.
Phenyldimethylxanthydrolsalze 572.
Phenyldioxyphenyldihydroaminophentriazin 521.
Phenyldiphenyläthophenazoniumsalze 553.
Phenyldithiobiuret 750.
Phenylenbiguanid 493.
Phenylenbisphenylaminodihydrophentriazinsulfonsäure 69, 649.
Phenylenbisphenyldihydroaminophentriazin 522.
Phenylenbisphenyl-naphthotriazin 522.
Phenylendioxamsäure 98, 668.
Phenylenphthalamid 678.
Phenylsuccinamid 69, 655, 677.
Phenylenthioharnstoff 750.
Phenylentrimethyloxaminsäure 543, 562.
Phenylfurfurdihydronaphthotriazin 526.
Phenylglycerin 101, 203, 211.
Phenylglycerinäther 5, 399.
Phenylglycin 95, 101, 585, 590, 602.
Phenylglykol 34, 101, 134, 203, 204.
Phenylglykolenyldioxytetrazotsäure 733.
Phenylglykosid 102; siehe auch 9, 115, 251.
Phenylglykosidtetraacetat 406; siehe auch 120, 424.
Phenylglyoxalindicarbonsäure 625.
Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure 733.
Phenylglyoxyldicarbonsäure 333.
Phenylglyoxyldicarbonsäure 365.
Phenylglyoxylsäureamid 85, 656, 664, 667.
Phenylguanidin 28, 36, 491.
Phenylguanidinsulfonsäure 643.
Phenylharnstoff 28, 79, 99, 113, 668, 689.

- Phenylhexyldihydronaphthotriazin 526.
 Phenylhydrazin 939.
 Phenylhydrazinharnstoff-saccharinat 697.
 Phenylhydroxylamin 39.
 Phenyliminobuttersäureäthylester 97.
 Phenyliminodihydrocyanaminophentriazin 524.
 Phenyliminodihydronaphthotriazin 526.
 Phenyliminokohlensäurediphenylester 490.
 Phenylisocyanid 759.
 Phenylketodihydrocyanaminophentriazin 523.
 Phenylmethoxydimethylpyrazolon 517.
 Phenylmethoxyphenylamindihydrophentriazinsulfonsäure 649.
 Phenylmethoxyphenyldihydroaminophentriazin 521.
 Phenylmethoxyphenyldihydronaphthotriazin 527.
 Phenylmethoxyphenyldihydronaphthotriazinsulfonsäure 650.
 Phenylmethylacridiniumhydroxyd 550.
 Phenylmethylacridiniummethylsulfat 550.
 Phenylmethyldihydronaphthotriazin 526.
 Phenylmethyldihydrothiourazil 750.
 Phenylmethylendioxyphenylaminodihydrotolentriazinsulfonsäure 650.
 Phenylmethylendioxyphenyldihydroaminophentriazin 521.
 Phenylmethylendioxyphenyldihydroaminotolutriazin 524.
 Phenylmethylpyrazolon 517.
 Phenylmethylpyrazolonphthaloylsäure 333.
 Phenylmethylpyrazolonsalicylidenacetsaures Natrium 625, siehe auch 517.
 Phenylmethylpyrazolonsulfonsäure 644.
 Phenylmethylpyrrolidinchlorhydrat-Zinndoppelsalz 35, 483.
 Phenylmethylsalicylidenacetsäurepyrazolon 517, siehe auch 625.
 Phenylmorpholinamin 477.
 Phenylnitroäthylen 145.
 Phenylnitrobenzoylsulfoharnstoff 749.
 Phenylnitrophenyldihydroaminophentriazin 520, 522, 523.
 Phenylnitrophenyldihydronaphthotriazin 529.
 Phenylloxycrotonsäure 66, 368, 381, siehe auch 28.
 Phenyloxydiazomalonäther 404, 406, 438, 736.
 Phenoxyisocrotonsäures Natrium 28, siehe auch 66, 368, 381.
 Phenylloxymethoxyphenyldihydroaminophentriazin 521.
 Phenyloxyphenylaminodihydrophentriazinsulfonsäure 69, 649.
 Phenyloxyphenyldihydroaminophentriazin 521.
 Phenylparaconsäureäthylester 443, 463.
 Phenylphenoxyessigsäureaminodihydrophentriazin 631.
 Phenylphenylaminodihydrophentriazin 109, 519.
 Phenylphenylaminodihydrophentriazindisulfonsäure 68, 647.
 Phenylphenylaminodihydrophentriazinsulfonsäuren 640.
 Phenylphenylaminodihydrophentriazintrisulfonsäure 68, 648.
 Phenylphenylaminodihydrotolentriazinsulfonsäure 650.
 Phenylphenyldihydroaminophentriazindisulfonsäuren 640, 641.
 Phenylphenyldihydroaminophentriazintrisulfonsäuren 640, 641.

- Phenylphenyldihydroaminotolu-
 triazin 525.
 Phenylphenyldihydronaphtho-
 triazin 526.
 Phenylphenyliminoäthoxydihydro-
 naphthotriazin 529.
 Phenylphenyliminobromdihydro-
 naphthotriazin 529.
 Phenylphenyliminodihydro-
 naphthotriazin 529.
 Phenylphenyljoddihydrophen-
 triazindisulfonsäure 68.
 Phenylphenyljoddihydrophen-
 triazinsulfonsäuren 648.
 Phenylphenyljoddihydrophen-
 triazintrisulfonsäure 68.
 Phenylpyrazoljodmethylat 557.
 Phenylpyridindicarbonsäure 627.
 Phenylpyridylketoncarbonsäure
 367.
 Phenylpyrrolin 477.
 Phenylsaccharin 717, 796.
 Phenylsalicylat 445.
 Phenylsalicylsäure 115.
 Phenylsalicylsäuremethylester 115,
 406, 444.
 Phenylsinamin 760.
 Phenylsulfididiphtaloylsäure 346.
 Phenylsulfonäthyläthylamin 416,
 siehe auch 34, 476.
 Phenylsulfonäthylalkohol 28, 407,
 410, 416.
 Phenylsulfonäthylenglykolacetat
 407, 416.
 Phenylsulfondiäthylamin 34, 416,
 476.
 Phenylsulfophenylaminodihydro-
 phen-triazin 109, 647.
 Phenylthioharnstoff 747.
 Phenylthiosemicarbazid 748.
 Phenyltrimethylpyrazolidon 519.
 Phenylurethan 5, 684.
 Phillyrin 259.
 Phloramin 268, 281.
 Phloretin 65, 254, 267, 286, 409.
 Phloretinsäure 254, 381.
 Phloretinsäureäthylester 451.
 Phloretinsäureisoamylester 451.
 Phloretinsäurephloroglucid 31, 65,
 289, 402, 409, 441, 451.
 Phloridzin 29, 65, 245, 254.
 Phlorin 254.
 Phloroglucin 27, 28, 65, 76, 77, 80,
 90, 100, 104, 117, 148, 210, 267,
 269, 272, 283, 284, 285, 287, 288,
 309, 378, 505, 509.
 Phloroglucinaldehyd 268, 284.
 Phloroglucincarbonsäure 35, 369,
 378.
 Phloroglucinglykosid 254.
 Phloroglucinmethylläther 65, 76,
 112, 267, 281.
 Phloroglucintricarbonsäure-
 triäthylester 404, 406, 450.
 Phloroglucit 185, 206, 210, 228.
 Phocaecholalsäure 372.
 Phosphobetain 567.
 Phosphoniumbasen 541, 542, 566.
 Phosphoniumverbindungen 64.
 Phosphorige Säure 44.
 Phosphorigsäureester 417.
 Phosphorsäure 17.
 Phosphorsäuren 64.
 Phosphorwasserstoff 57.
 Phosphorylchinin 511.
 Phrenosin 261.
 Phrygnium Danielli 53.
 Phthalaldehydsäure 332, 364, 365,
 366.
 Phthalimid 679.
 Phthaliminoessigsäure 677.
 Phthaliminooxybuttersäure 32, 672.
 Phthalonsäure 333.
 Phthaloyldioxydiphenylphthaloyl-
 säure 354.
 Phthaloylglutarsäure 342.
 Phthaloylmethoxyphenoxyessig-
 säure 356.
 Phthaloylmethylthiodiphenyl-
 aminphthaloylsäure 346.
 Phthaloylphthalsäure 344, 365.
 Phthaloylsalicylsäure 366.
 Phthaloyltoluyibenzoësäure 344.
 Phthalsäure 45.

Phthalsulfu

Phthalursa

699.

Phthalylbe

Phthalyles

Physalin

Physciani

Physiolog

Physody

Physosti

Picamar

Picein

Picolins

Picolin

542,

Picolin

Picoli

Picoli

Pikra

Pikr

Pikr

Pikr

I

Pik

Pil

Pi'

Pi

P'

F

I

]

- Prolylalaninanhidrid 682.
 Prolylglycinanhidrid 681.
 Prolylphenylalanin 96, 589, 636.
 Propandiol 195.
 Propandiolal 202.
 Propargylalkohol 187.
 Propargylbromid 128.
 Propargyljodid 34, 128.
 Propargylpentabromid 132.
 Propargyltribromid 132.
 Propenyldimethylaminobenzol
 481.
 Propenylphenol 269.
 Propenylphenoläthyläther 398.
 Prophetin 260.
 Propionmilchsäurenitril, siehe Pro-
 pionylmilchsäurenitril.
 Propionaldehydcyanhydrin 725.
 Propionamid 83, 657, 658.
 Propionsäure 45.
 Propionylmilchsäurenitril 67, 69,
 85, 99, 402, 409, 410, 426, 721,
 722, 726.
 Propionylphenetol 31.
 Propiophenoncarbonsäure 319,
 340.
 Propiophenondicarbonsäure 338.
 Propiophenonoxim 32, 67, 80, 290,
 295.
 Propylalkohol 186.
 Propylamylcarbinol 34, 35, 186.
 Propylbenzoylbenzoësäure 343.
 Propylborsäure 392.
 Propylbromäthyläther 135.
 Propylbutyrat 66, 81, 405, 409,
 410, 426.
 Propylchloräthyläther 135.
 Propyldicyanlutaconimid 679,
 731.
 Propyldithiobiuret 749.
 Propylen 64, 66, 752.
 Propylenchlorojodid 128, 130.
 Propylenendinitrat, siehe Propylen-
 glykoldinitrat.
 Propylenglykol 101, 117, 195.
 Propylenglykoldinitrat 67, 406,
 410, 414.
 Propylfluorid 128.
 Propylformanilid 659.
 Propylgalaktosid 246.
 Propylglykosid 117, 248.
 Propylharnstoff 689.
 Propylisobutylcarbinol 186.
 Propylisopropylcarbinol 34, 186.
 Propylisopropylcyanessigester 403,
 405, 432.
 Propyljodäthyläther 135.
 Propylmalonamid 665.
 Propylmalonitril 725.
 Propylnitrolsäure 32, 67, 79, 141,
 144, 291.
 Propyloläthoxybenzol 79, 185, 192.
 Propylolisobutoxybenzol 192.
 Propylolmethoxybenzol 32, 79,
 185, 191.
 Propylolmethylmethoxybenzol
 185, 192.
 Propyloxyphenylcarbamid 693.
 Propyloxytolylcarbamid 693.
 Propylphycit 212, 421.
 Propylphycitdiacetat 407, 421.
 Propylpiperidin 478.
 Propylpyrogalloldimethyläther 34,
 272.
 Propylsaccharin 800.
 Protocatechualdehyd 277.
 Protocatechualdehydmethyläther
 272.
 Protocatechualdoxim 278, 297.
 Protocatechusäure 32, 287, 288,
 369, 376.
 Protocetrarsäure 765.
 Protocuridin 539.
 Protocurin 539.
 Protopin 40, 536, 539.
 Pseudoaconin 539.
 Pseudoaconitin 539.
 Pseudobaptisin 262.
 Pseudobutyläthylenglykoldiacetat
 421.
 Pseudobutylxyloolphthaloylsäure
 323.
 Pseudochlorsaccharin 718.
 Pseudocumol 110, 384.

- Pseudocumolphthaloylsäure 90,
 320, 323.
 Pseudocumolsulfonsäure 110, 741.
 Pseudocumolsulfonsaures Natrium
 66, 71, 386.
 Pseudocumoylbenzoësäure 323,
 siehe auch 90, 320.
 Pseudocumylglyoxylsäure 335.
 Pseudolutidostyryl 504.
 Pseudosaccharin 86.
 Pseudosaccharinäthyläther 799.
 Pseudosaccharinamid 719, 799.
 Pseudosaccharinchlorid 798, 799.
 Pseudosaccharinmethylether 799.
 Pseudostrophantin 265.
 Pseudotagatose 224.
 Pseudotropinbenzoyl ester 94.
 Psoromsäure 764.
 Psychologie des Geschmacks 48.
 Purgatin 423.
 Pyramidon 518.
 Pyrantin, 35, 669, 691.
 Pyrazole 470, 517.
 Pyrazolonderivate 517.
 Pyridin 503.
 Pyridinbasen 548.
 Pyridincarbonsäure 91, 92, 588,
 625, 626.
 Pyridincarbonsäureester 409.
 Pyridincarbonsäuren 579.
 Pyridincarbonsaures Cadmium
 586, 626.
 Pyridindicarbonsäure 92, 588, 626.
 Pyridine 470, 502, 548, 739.
 Pyridinpentacarbonsäure 628.
 Pyridintetracarbonsäure 628.
 Pyridintricarbonsäure 32, 628.
 Pyridylanisidin 504, 691.
 Pyrimidine 470, 498.
 Pyrocinchonimid 29, 69, 81, 84, 98,
 655, 656, 678.
 Pyrocinchonsäureanhydrid 31, 65,
 99, 114, 299, 300, 305, 656.
 Pyrogallol 90, 267, 268, 269, 277,
 283, 289, 369, 378, 408.
 Pyrogallolacetat 407.
 Pyrogalloläthyläther 272, 400.
 Pyrogallolcarbonat 65, 269, 272,
 408, 409, 435.
 Pyrogalloltriacetsaures Natrium
 312.
 Pyroguajacin 279.
 Pyroinulin 233.
 Pyrotartramid 32.
 Pyrotartranil 678.
 Pyrrolcarbonamid 69, 655, 674.
 Pyrrolidincarbonsäure 585, 601.
 Pyrrolidindicarbondiamid 674.
 Pyrrolidoncarbonsäure 32, 581, 675.
 Pyrrolincarbonsäure 29, 601.
 Pyvuril 145.
 Quassid 765.
 Quassiin 765.
 Quatrin 21.
 Quebrachanin 539.
 Quebrachin 539.
 Quebrachit 185, 228, 247.
 Quecksilber 23.
 Quecksilberacetat 28, 299, 301.
 Quecksilberchlorid 58, 60.
 Quecksilbercyanid 5, 33, 723.
 Quecksilberformiat 35, 300.
 Quecksilberionen 61.
 Quecksilbernitrat 58.
 Quercetin 5, 90, 255, 256, 268, 288.
 Quercetinsäure 382.
 Quercit 185, 218, 220, 228.
 Quercitanchlorhydrat 201.
 Quercitpentaacetat 407, 410, 425.
 Quercitpentabutyryl 410, 427.
 Quercitrin 29, 65, 245, 255.
 Quercittriacetat 407, 423.
 Quercittributyryl 407, 427.
 Quietol 455.
 Rachenenge 11, 12.
 Raffinose 232.
 Raffinosehendekaacetat 405, 426.
 Ramalinsäure 765.
 Reaktionszeit 20, 41, 46.
 Rebaudin 66, 765.
 Resacetophenondiactetsaures
 Natrium 312.

- Resorcin 65, 76, 77, 80, 100, 102,
 112, 120, 148, 267, 269, 272, 273,
 279, 287, 288, 369, 509.
 Resorcindiacetat 66, 402, 406, 407,
 408, 410, 422.
 Resorcinester 408.
 Resorcinglykosid 252.
 Resorcin-hexamethylentetramin
 123.
 Resorcinmethyläther 31, 65, 74,
 273.
 Resorcinmethylätheracetsäure 312.
 Resorcinsaccharein 803.
 Resorcinsulfurein 803, 804.
 Resorcylaldehyd 268, 280.
 Resorcylsäure 66, 120, 288, 368,
 369, 377.
 Resorcylsaures Natrium 76, 377.
 Retamin 539.
 Retenphthaloylsäure 324.
 Rhamnetin 256.
 Rhamninase 256.
 Rhamninose 232.
 Rhamnoheptose 229.
 Rhamnohexose 222.
 Rhamnose 6, 29, 211, 212, 215, 220,
 233, 254, 255, 256, 257.
 Rhamnoseäthylmercaptal 744.
 Rheumatin 512.
 Rhinanthin 29, 65, 245, 265.
 Rhodanäthyl 434.
 Rhodeohexonsäurelacton 96, 237,
 238.
 Rhodeohexose 222.
 Rhodeoretin 262.
 Rhodeose 216.
 Rhoëadrin 539.
 Ribose 214.
 Ricidin 539.
 Ricinin 539.
 Riechen, gustatorisches 18.
 Riechstoffe, schmeckende 10.
 Rindenzentrum 16, 17.
 Robinin 28, 255.
 Rohrzucker 3, 8, 20, 25, 28, 36, 42,
 43, 44, 45, 47, 50, 51, 63, 64,
 231, 232.
 Roseokobaltsalze 58.
 Ruberythrinssäure 257.
 Rubidiumhaloide 57, 60.
 Rubidiumperchlorat 58.
 Rubidiumsulfat 58.
 Rutheniumchloridammoniak 58.
 Rutheniumcyankalium 723.
 Rutheniumcyanwasserstoff 35.
 Rutheniumdihydroxyd 57.
 Rutheniumsquesquichlorid 58.
 Rutheniumtetroxyd 58.
 Ruthenodiaminhydroxyd 58.
 Rutin 256.
 Sabinolglykosid 249.
 Sacchareine 803.
 Saccharide 233.
 Saccharin 3, 9, 21, 27, 28, 46, 56,
 64, 66, 69, 73, 78, 81, 86, 98,
 100, 105, 107, 112, 113, 236,
 298, 299, 656, 679, 685, 702,
 708, 767, 768, 781, 788.
 Saccharinäthylester 69, 716.
 Saccharin, Alkaloidsalze 709, 792.
 Saccharinamid 779.
 Saccharin, Ammoniumsalz 708,
 780, 789, 791.
 Saccharin, Analyse 806.
 Saccharin, Antipyrinsalz 792.
 Saccharin, Anwendung 810.
 Saccharin, Baryumsalz 708, 791.
 Saccharin, Bleisalz 709, 792.
 Saccharin, Cadmiumsalz 709,
 791.
 Saccharin, Calciumsalz 708, 791.
 Saccharincarbonsäure 719.
 Saccharincarbonsäureamid 719.
 Saccharin, chemisches Verhalten
 791.
 Saccharin, Chininsalz 709, 792.
 Saccharinchlorid 718, 798.
 Saccharin, Darstellung 702, 769,
 775, 777, 778, 782, 783, 784,
 787, 788.
 Saccharine 70.
 Saccharin, Eisensalz 709.
 Saccharinessigsäureäthylester 802.

- Saccharinessigsäuremethylester
802.
 Saccharinfabriken 819.
 Saccharin, Formaldehydver-
bindung 69, 716.
 Saccharin, Geschmack 708.
 Saccharingesetze, Ausführungs-
stimmungen 817.
 Saccharin, Gesetzgebung 813, 814,
815.
 Saccharin, Handelsformen 812.
 Saccharin, Handelsnamen 788.
 Saccharin, Industrie 811.
 Saccharin, Kalischmelze 794.
 Saccharin, Kaliumsalsalz 708, 791.
 Saccharin, Kobaltsalz 792.
 Saccharin, „Körper“ 790.
 Saccharin, Kondensation mit
Naphthylendiamin 794.
 Saccharin, Krystallform 789.
 Saccharin, Kupferammonsalsalz 709,
791.
 Saccharin, Kupfersalsalz 709, 791.
 Saccharin, Leitfähigkeit 790.
 Saccharin, Lithiumsalsalz 708, 791.
 Saccharin, Löslichkeit 789.
 Saccharin, Magnesiumsalsalz 709, 791.
 Saccharin, Mangansalsalz 709, 792.
 Saccharin, Medizin 811.
 Saccharin, Methylaminsalsalz 708.
 Saccharin, Nachweis 806, 808.
 Saccharin, Natriumsalsalz 708, 788,
791.
 Saccharin, Nebenprodukte 782.
 Saccharin, Nickelammonsalsalz 709,
792.
 Saccharin, Nickelsalsalz 709, 792.
 Saccharinol 788.
 Saccharinose 788.
 Saccharin, Oxydation 799.
 Saccharin, Pharmazie 811.
 Saccharin, physikalisches Ver-
halten 789.
 Saccharin, physiologisches Ver-
halten 804.
 Saccharin, Preise 813, 817.
 Saccharin, Prioritätsstreit 768.
 Saccharin, Produktion 813.
 Saccharin, Quecksilbersalsalz 709,
791.
 Saccharin, Reduktion 799.
 Saccharinsalsalze 791.
 Saccharin, Schmelzpunkt 789.
 Saccharin, Schmuggel 820.
 Saccharin, Silbersalsalz 792.
 Saccharin, Strontiumsalsalz 708, 791.
 Saccharin, Sublimation 789.
 Saccharin-toluolsulfonamid 775.
 Saccharin, Tribolumineszenz 790.
 Saccharin, Unschädlichkeit 805.,
 Saccharin, Verbrennungswärme
807.
 Saccharin, Verhalten zu Ätz-
alkalien 793.
 Saccharin, Verhalten zu Aldehyden
802.
 Saccharin, Verhalten zu Alkoholen
800.
 Saccharin, Verhalten zu Alkyl-
haloiden 800.
 Saccharin, Verhalten zu Basen 791.
 Saccharin, Verhalten zu Halogenen
797.
 Saccharin, Verhalten zu Phenolen
803.
 Saccharin, Verhalten zu Phosphor-
pentachlorid 798.
 Saccharin, Verhalten zu Säure-
chloriden 802.
 Saccharin, Verhalten zu Säuren
794.
 Saccharin, Verhalten zu Salzen 797.
 Saccharin, Zinksalsalz 709, 791.
 Saccharin, Zölle 819.
 Saccharol 788.
 Saccharose 232.
 Saccharoseoctaacetat 85, 407, 410,
426.
 Saccharum artificiale 788.
 Säureamide 45.
 Safranine 554.
 Salacetol 403, 445.
 Salazinsäure 6, 765.
 Salicin 245, 252, 408.

- Salicintetraacetat 406, 425.
 Salicylaldehyd 28, 253, 270.
 Salicylaldehydacetsaures Natrium 311.
 Salicylaldehydacetsaures Natrium-Natriumbisulfit 311.
 Salicylaldehyd-natriumbisulfit 386.
 Salicylaldoximacetsaures Natrium 67, 297.
 Salicylaldoximdiessigsäures Natrium 315.
 Salicylamid 116, 663.
 Salicylchinin 512.
 Salicylcinchonidin 515.
 Salicylessigsäurephenetidid 32, 670.
 Salicylglycerin 407, 445.
 Salicylglykolsäure 311.
 Salicylid 115, 407, 463.
 Salicylidenacetsäurebisantipyrin, Natriumsalz 625.
 Salicylidenmethylphenylhydrazon 490.
 Salicylosalicylsäure 6, 374, 378, 407, 468.
 Salicylphenetididacetsäure 312, 669.
 Salicylphenetididglykolsaures Natrium 691.
 Salicylsäure 30, 41, 66, 106, 108, 111, 113, 115, 116, 120, 148, 368, 369, 373, 458, 797.
 Salicylsäureacetolester 407, 445.
 Salicylsäurementholester 66, 402, 409, 441, 445.
 Salicylsäurenaphtholester 448.
 Salicylsäurethymolester 405, 441, 447.
 Salicylsaures Natrium 80.
 Salicylsulfoharnstoff 749.
 Salicylsulfonsaures Natrium 384.
 Salicylursäure 671.
 Saligenin 6, 252, 270.
 Salithymol 409, 447.
 Salmiak 26, 57, 471.
 Salochinin 512.
 Salol 406, 445.
 Salole 409.
 Salophen 448, 661.
 Salpeter 26, 471.
 Salpeterglykolsäureäthylester 67, 413.
 Salpetermilchsäuremethylester 67, 413.
 Salpetersäure 17, 43, 44.
 Salpetersäureester 65, 67, 402, 408, 409, 411.
 Salpetrigsäureester 65, 411.
 Salzsäure 17, 43, 44, 50, 63.
 Samaderin 765.
 Samandratin-sulfat 539.
 Samariumsalze 57.
 Sanoform 448.
 Santalolester 403.
 Santonin 401, 463.
 Santoninsaures Baryum 371.
 Santoninsaures Natrium 33, 371.
 Sapindus-sapotoxin 262.
 Saponin 29, 65, 245, 260.
 Sapophore Gruppen 117.
 Saporimetrie 41.
 Saporubrin 265.
 Sapotin 260.
 Sapotoxin 262, 263.
 Sarkosin 586, 587, 790, 791.
 Sarkosinanhydrid 681.
 Sarsasaponin 265.
 Saxin 788.
 Schiffsche Basen 470, 488.
 Schlund 12.
 Schmeckbecher 12.
 Schwefel in Geschmacksstoffen 70.
 Schwefelkohlenstoff 20.
 Schwefelsäure 42, 43, 44, 51.
 Schwefelsäureester, saure 417.
 Schwefelverbindungen 65, 66, 569, 739.
 Schwefelwasserstoff 741.
 Schwefligsäureester 415.
 Scillain 260.
 Scoparin 289.
 Scopulorsäure 765.
 Scyllit 227.
 Sebacinsäureedianilid 666.

- Sebacinsäuredinitranilid 171.
 Seignettesalz 370.
 Selenbasen 569.
 Selensaccharin 679, 704.
 Selenverbindungen 569.
 Semicarbazide 685, 696.
 Semimalonamidhydrazid 69, 629,
 655, 656, 658, 666.
 Seminose 222.
 Senecionin 539.
 Senegin 29.
 Sennit 247.
 Sensation 41.
 Septentrionalin 539.
 Serin 31, 68, 81, 85, 96, 577, 579,
 581, 585, 587, 588, 589, 612, 613.
 Serinester 581.
 Silber 23.
 Silberacetat 28, 299, 301.
 Silberfluorid 58.
 Silberionen 61.
 Silberlactat 369.
 Silbernitrat 57, 60.
 Silberol 387.
 Silbersalze 59.
 Silberthiosulfat 57.
 Silberthiosulfatdoppelsalze 57.
 Sinalbin 260, 483, 752.
 Sinalbinsenföl 751.
 Sinamin 721, 727.
 Sinapin 544.
 Sinigrin 259, 260.
 Sitz des Geschmacks 20.
 Skimmin 265.
 Soberythrit 85, 185, 211, 212, 217,
 228.
 Sobreroldiacetat 422.
 Solanidin 33, 540.
 Solanin 34, 262.
 Sorbin 223.
 Sorbit 224, 225, 226, 232.
 Sorbose 218, 223, 224.
 Spartein 540.
 Spezifische Geschmacksfasern 15.
 Spezifische Sinnesenergien 15.
 Sphingosin-nitrat 540.
 Squamarsäure 764.
 Squamatsäure 766.
 Stachydrin 68, 471, 542, 560.
 Stachyose 233.
 Stärke 8, 230, 234.
 Staphisagrin 34, 540.
 Steinkohlensucker 788.
 Stereoisomere 9.
 Stibiniumbasen 541, 542.
 Stibiniumverbindungen 64, 541,
 542, 568.
 Stickoxydul 20.
 Stickstoff in Geschmacksstoffen 64.
 Stickstoff in Süßstoffen 64.
 Stickstoffoxydul 57.
 Stictasäure 766.
 Stilbendisulfochlorid 788.
 Stilbendisulfonamid 788.
 Stilbendisulfonsäure 788.
 Stovain 454, 480.
 Strontiumchlorid 57.
 Strontiumdithionat 57.
 Strophanthin 265.
 Strychnicin 40, 540.
 Strychnidin 540.
 Strychnin 23, 28, 45, 461, 540.
 Strychninonsäure 540.
 Strychninoxid 559.
 Strychnin-sulfat 43.
 Stuppeasäure 766.
 Stycerin 134, 211.
 Styphninsäure 27, 122, 180; siehe
 auch Trinitroresorcin.
 Styracin 401, 443.
 Styracit 29, 213.
 Styracittetraacetat 407, 424.
 Styrolenalkohol 204.
 Styrolphthaloylsäure 324.
 Styrolphthaloylsaures Natrium 30.
 Styrylamin 476.
 Suberol 34, 187.
 Suberoldiacetat 34.
 Suberylglykolsäure 31, 66, 368,
 369.
 Succinylbernsteinsäurediäthylester
 403, 405, 433.
 Succinylchinin 513.
 Succinylkresotinsäure 468.

- Succinylphenylendiamin 677.
 Succinylpropionsäureäthylester
 403, 405, 433.
 Succinylsalicylsäure 407, 468.
 Sucolo 789.
 Sucramin 789, 791.
 Sucre de houille 788.
 Sucre de Lyon 789.
 Sucrin 788.
 Sucrol 27, 28, 46, 99, 103, 107, 111,
 642, 685, 691, 703, 767, 820, 823;
 siehe auch Dulcin.
 Sucrosulfonsaures Natrium 111.
 Süßerde 27.
 Süßstoffe, Geschichte 8.
 Süßstoffe, stickstoffhaltige 67.
 Süßstoff Höchst 789.
 Süßstoff Monnet 788.
 Süßstoff Sandoz 789.
 Sugarine 710.
 Sulfamid 98.
 Sulfamide 65, 69, 70, 702, 704, 740.
 Sulfamidosaaccharin 69; siehe auch
 704, 716.
 Sulfaminbenzanilid 781.
 Sulfaminbenzoësäure 390, 670, 697,
 702, 703, 705, 706, 707, 769,
 775, 776, 777, 778, 780, 781,
 790, 793, 806, 807, 810.
 Sulfaminbenzoësäureäthylester
 778, 781, 796, 798.
 Sulfaminbenzoësäureanilid 794.
 Sulfaminbenzoësäureester 780.
 Sulfaminbenzoësäuremethylester
 778, 798, 800.
 Sulfaminbenzoësäuren 87.
 Sulfaminbenzoësäuretoluide 794.
 Sulfaminbenzoësäure Salze 390.
 Sulfaminbenzoësäures Ammonium
 56, 778, 780.
 Sulfaminbenzoësäures Natrium
 705.
 Sulfaminbenzoyldiphenylcarbazid
 697, 706.
 Sulfaminol 745.
 Sulfaminsaccharin 704, 716; siehe
 auch 69.
- Sulfanilcyamin 643.
 Sulfanilid 705.
 Sulfationen 62.
 Sulfhydrate 118.
 Sulfhydrilbenzthiazol 495.
 Sulfide 118, 739, 740, 744.
 Sulfinbenzoësäureester 783.
 Sulfinbenzoësäuremethylester 783.
 Sulfinid absolut 789.
 Sulfinide 69, 70, 702, 708, 740.
 Sulfinid v. Heyden 789.
 Sulfiniumbasen 70, 569, 740.
 Sulfiniumverbindungen 64.
 Sulfinsäureester 70, 403, 408, 415,
 740.
 Sulfobenzid 750.
 Sulfobenzidcarbonsaures Natrium
 751.
 Sulfobenzimid 704, 710.
 Sulfobenzoësäure 793, 794, 800.
 Sulfobenzoësäureäthylester 779,
 780, 796.
 Sulfobenzoësäureäthylesterchlorid
 780, 796.
 Sulfobenzoësäureanhydrid 795.
 Sulfobenzoësäurechloride 769, 778,
 785, 795.
 Sulfobenzoësäurediamid 769, 778,
 780, 781.
 Sulfobenzoësäuredianilide 796.
 Sulfobenzoësäuredimethylamid
 796.
 Sulfobenzoësäuremethylester-
 chlorid 783.
 Sulfobenzoësäuren 769, 778, 780,
 781, 782, 785.
 Sulfobenzoësäures Ammonium 798,
 807.
 Sulfobenzoësäures Kalium 797.
 Sulfocamphylsäure 303, 385, 757.
 Sulfocamphylsaures Ammonium
 385.
 Sulfocamphylsaures Baryum 30,
 66, 385, 757.
 Sulfocamphylsaures Blei 385, 757.
 Sulfocamphylsaures Kalium 36,
 385.

- Sulfocamphylsaures Silber 384, 385.
 Sulfocarbanilid 748.
 Sulfocarbonsäureäthylester 32.
 Sulfochinolincarbonsäure 644, 645.
 Sulfochinoninsäure 629, 644, 645.
 Sulfogujacin 511.
 Sulfoharnstoff 121, 746.
 Sulfoharnstoffe 65, 70.
 Sulfonal 6, 82, 108, 405, 410, 415.
 Sulfonalkohole 185.
 Sulfonaphthylphenyldihydro-naphthotriazinsulfonsäure 651.
 Sulfone 739, 740, 750.
 Sulfoneton 416.
 Sulfoniumbasen 541, 542.
 Sulfonsäuren 64, 66, 383.
 Sulfophenylaminophenyloxysulfo-dihydronaphthotriazin 69, 641, 651.
 Sulfophenylazochrysoïdin 736.
 Sulfophenylbenzoylbenzoësäure 343.
 Sulfophenylmethylpyrazolon 644.
 Sulfophenylnitrophenylamino-dihydrophenotriazin 69, 649.
 Sulfophenylphenylaminodihydro-phenotriazin 68, 109, 646.
 Sulfophenylphenylaminooxy-dihydrophenotriazin 68, 648.
 Sulfophenylphenylaminosulfo-dihydrophenotriazin 68, 647.
 Sulfophenylphenyldihydro-naphthotriazin 69, 640, 641, 650.
 Sulfophenylsulfophenylamino-sulfodihydrophenotriazin 68, 647.
 Sulfosalicylsäure 66, 368, 374, 389.
 Sulfosalicylsaures Natrium III, 374, 389.
 Sulfureine 803.
 Suprarenin 94, 278.
 Sykorin 789
 Sykose 789
 Sylvinsäure 766.
 Symphorole 645.
 Synanthrin 234.
 Synanthrose 234.
 Syringenin 253.
 Syringin 253.
 Tagatose 224.
 Talit 224, 226.
 Talose 224.
 Tanacetin 766.
 Tannigen 422.
 Tannin 28, 260, 368, 379, 409, 469.
 Tannindiacetat 422.
 Taurin 639, 641.
 Taurobetain 68, 71, 471, 542, 543, 564, 741.
 Taurocholsäure 29, 69, 71, 655, 670, 741.
 Taxikatin 260.
 Taxin 540.
 Technik des Schmeckens 36.
 Telaescin 265.
 Tellurdioxyd 57.
 Tellurige Säure 58.
 Tellursäure 58.
 Temporallappen 16.
 Terephthalsäuremethylester 443.
 Terephthalsulfinid 719.
 Terpeneolglykosid 249.
 Terpinglykosid 249.
 Terpinhydrat 200.
 Tetraacetylchlorsalicin 253.
 Tetraacetylglykovanillin 244.
 Tetraacetylmentholglykosid 244.
 Tetraacetylsalicin 252.
 Tetraacetylzuckersäurediäthyl-ester 424.
 Tetraacetylzuckersäureester 120, 424.
 Tetraäthylammoniumhydrat 33, 543.
 Tetraäthylammoniumjodid 83, 542.
 Tetraäthylarsoniumbisulfat 567.
 Tetraäthylarsoniumchlorid 567.
 Tetraäthylarsoniumjodid 543, 567.
 Tetraäthylarsoniumsulfat 32.
 Tetraäthyldiaminophenolsaccha-rein 804.
 Tetraäthyldiaminophenolsulfurein 804.

- Tetraäthylharnstoff 689.
 Tetraäthylphosphoniumhydrat
 543, 566.
 Tetraäthylstibiniumchlorid 569.
 Tetraäthylstibiniumjodid 543, 569.
 Tetraäthylstibiniumoxyhydrat
 33, 453, 569.
 Tetraalkylammoniumsälze 77.
 Tetraalkylarsoniumsälze 77.
 Tetraalkylstibiniumsälze 77.
 Tetraamylose 233.
 Tetrabenzoylsalicin 253, 407, 442.
 Tetrabromäthan 132.
 Tetrabrombrenzcatechin 277.
 Tetrabrombrenzcatechin-Wismut
 277.
 Tetrabromkohlenstoff 132.
 Tetrachloräthan 71, 126, 132.
 Tetrachloräthyläther 30, 66, 71,
 126, 136, 395.
 Tetrachloräthylalkoholallophe-
 säureester 698.
 Tetrachloräthyldisulfid 32, 66, 71,
 72, 126, 139, 740, 744.
 Tetrachloräthylmilchsäureäthyl-
 ester 66, 71, 138, 405, 408, 411,
 432.
 Tetrachlorbenzoylbenzoesäure 349.
 Tetrachlorbromoxynaphthoyl-
 benzoesäure 358.
 Tetrachlordesoxybenzoincarbon-
 säure 341.
 Tetrachlordiäthylaminobenzoyl-
 benzoesäure 361.
 Tetrachlordimethylaminobenzoyl-
 benzoesäure 361.
 Tetrachlordiphthalylsäure 365.
 Tetrachlorglycid 132.
 Tetrachlorhydrochinon 282.
 Tetrachlornitropropan 141.
 Tetrachloroxydiäthylamino-
 benzoylbenzoesäure 362.
 Tetrachloroxynaphthoylbenzoe-
 säure 358.
 Tetrachlorpropan 31, 71, 126, 132.
 Tetraformaltrisazin 479.
 Tetrahydrofurfuran 34, 395.
 Tetrahydronaphthylharnstoff 696.
 Tetrahydropapaverin 479.
 Tetraisoamylammoniumhydroxyd
 544.
 Tetraisoamylammoniumjodid 544.
 Tetraisoamylharnstoff 688.
 Tetrajodphenolphthalein 380.
 Tetramethoxybenzoylbenzoesäure
 356.
 Tetramethoxyphenylxanthonium-
 sälze 573.
 Tetramethylammondithionat 543.
 Tetramethylammonjodid 83, 542,
 543.
 Tetramethylammonjodid-jodo-
 form 68, 123, 131, 543.
 Tetramethylammonperchlorat 543.
 Tetramethylammonpermanganat
 543.
 Tetramethylbenzoylpropionsäure
 338.
 Tetramethylchinolin 506.
 Tetramethyldiaminobenzaldehyd
 35, 482.
 Tetramethyldiaminodimethyl-
 äthylbenzoylcarbinol-chlor-
 hydrat 481.
 Tetramethyldiaminoessigsäure 620.
 Tetramethyldiaminomalonsäure
 620.
 Tetramethyldiaminomethyl-
 acridinium-nitrat 552.
 Tetramethyldiaminophenazoxo-
 niumsälze 571.
 Tetramethyldiaminotetraphenyl-
 äthylendisulfonsäure 642.
 Tetramethyldiphenyldiphthaloyl-
 säure 345.
 Tetramethylendioxalsäure 333,
 371.
 Tetramethylenglykol 90, 117, 194,
 195.
 Tetramethylharnstoff 689.
 Tetramethylphenylendiamin 39.
 Tetramethylphthaloyldiphenyl-
 phthaloylsäure 345.
 Tetramethylpiperazin 478.

- Tetramethylpyrrolidincarbonsäure 609.
 Tetramethylstibiniumbicarbonat 568.
 Tetramethylstibiniumbisulfat 32, 568.
 Tetramethylstibiniumbromid 33, 568.
 Tetramethylstibiniumcarbonat 568.
 Tetramethylstibiniumchlorid 568.
 Tetramethylstibiniumjodid 33, 568.
 Tetramethylstibiniumnitrat 568.
 Tetramethylstibiniumoxydchlorid 33.
 Tetramethylstibiniumoxydhydrat 568.
 Tetramethylstibiniumoxydsulfat 33.
 Tetramethylstibiniumsalze 542.
 Tetramethylstibiniumsulfat 568.
 Tetranitrochryszin 184.
 Tetranitrodiphensäure 308.
 Tetranitrokresol 183.
 Tetranitrooxysulfobenzid 184, 751.
 Tetranitrophenol 73.
 Tetranitrophenole 268.
 Tetranitroresorcin 183.
 Tetranitroresorcinäthyläther 82, 148, 183.
 Tetranitroresorcinmethyläther 82, 148, 183.
 Tetranitroverbindungen 183.
 Tetraoxythiophen 286.
 Tetrapeptide 638.
 Tetrasaccharide 233.
 Tetrazotsäure 298.
 Tetrodopentose 217.
 Tetronal 82, 405, 410, 415.
 Thallinharnstoff 696.
 Thallinsulfat 35, 471.
 Thallocarbonat 58.
 Thamnolsäure 31, 66, 766.
 Thebain 487.
 Thein 500.
 Theobromin 82, 472, 500.
 Theobromin-natriumformiat 123.
 Theobrominnatrium-kaliumbromid 500.
 Theobrominnatrium-kaliumjodid 500.
 Theobrominnatrium-natriumbromid 500.
 Theobrominnatrium-natriumchlorid 500.
 Theobrominnatrium-natriumjodid 500.
 Theobrominnatrium-natriumlactat 500.
 Theobrominnatrium-natriumsalicylat 501, 123.
 Theobromin-salicylat 500.
 Theocin 82, 472, 501.
 Theolactin 500.
 Theophyllin 501.
 Thermodin 28, 660, 684, 691.
 Thetin 41.
 Thetine 70, 541, 542, 570, 740.
 Thevetin 260.
 Thevetosin 260.
 Thianthrenphthaloylsäure 346.
 Thiazolcarbamid 696.
 Thiazolcarbonsäureester 70, 471.
 Thiazole 470, 494, 495, 739.
 Thiazolgruppe 460.
 Thienylmethylacetoxim 295.
 Thioacetnaphthalid 746.
 Thioacetoluid 745.
 Thioäther 65, 70, 739, 743.
 Thioamide 70, 118, 739, 740, 745.
 Thioanisylsenföhl 751.
 Thiobiazoldisulfhydrat 530, 743; siehe auch 28, 119.
 Thiobiazolonthiol 28, 119, 530; siehe auch 530, 743.
 Thiobiuret 83, 749.
 Thiobiurete 70, 739, 740, 746.
 Thiocarbamidothiophenol 119, 495.
 Thiocarbanilsäureisobutylester 752.
 Thiocarbonylthiophenol 743.
 Thiochinolin 509, 743.

- Thiodiphenylamindiphthaloyl-
säure 346.
 Thioformamid 745.
 Thioformanilid 745.
 Thioformdimethylamid 745.
 Thioformtoluid 56, 745.
 Thioformyläthylamin 745.
 Thioformyldiphenylamin 745.
 Thioformylpiperidin 745.
 Thioglycerin 743.
 Thioharnstoffe 118, 739, 740, 746.
 Thiolepidin 509, 743.
 Thioniumchinone 570, 740.
 Thiooxydiphenylamin 745.
 Thiophenole 70, 739, 740, 741.
 Thiophenolglykosid 743, 744.
 Thiophenolactosid 743, 744.
 Thiophenverbindungen 739.
 Thiophthalursäures Natrium 749.
 Thiopikrinsäure 119, 147, 181, 743.
 Thiosalicylsäure 785, 796.
 Thiosinamin 746.
 Thiosinaminoxibromid 746.
 Thiouraminosäure 306, 749.
 Thymol 269.
 Thymolphosphorsäures Baryum
419.
 Thymomenthon 754, 757.
 Tiglinsäureäthylester 97, 410, 430.
 Tolenyamidoxim 296.
 Tolenzoximpropylcarbon-
säures Natrium 625.
 Tolenyldioxytetrazotsäure 733.
 Tolenylyramidoxim 296, 696.
 Tolufurfuraldehydinmethyljodid
548.
 Toluhydrochinonbenzeinchlorid
572.
 Toluhydrochinonbenzeindimethyl-
ätherchlorid 572.
 Toluhydrochinonphthalein 575.
 Toluhydrochinonphthaleinmethyl-
esterchlorid 453, 574.
 Toluidinsulfonsäure 784.
 Tolunitril 29, 34, 69, 98, 108, 114,
721, 722, 727, 730.
 Tolunitrile 87.
 Toluol 782.
 Toluolsüß 789.
 Toluolsulfamide 769, 773, 774, 775,
777, 783, 793.
 Toluolsulfamide, Oxydation 770.
 Toluolsulfinsäure 782, 783.
 Toluolsulfochloride 769, 771, 772,
773, 774, 782.
 Toluolsulfonsäuredinitronaphthyl-
pyridinium 119, 177.
 Toluolsulfonsäuren 769, 770, 771,
772, 778, 782, 784.
 Tolupyrin 519.
 Tolupyrin-salicylat 519.
 Toluybenzoësäure 319, 320, 321,
366.
 Toluyldichlorbenzoësäure 350.
 Toluylenalkohol 205.
 Toluylendioxamsäure 69, 79, 99,
655, 668.
 Toluylicolinsäure 364.
 Toluypropionsäure 337.
 Toluylsäure 305.
 Toluylsäureäthylester 406, 443.
 Toluylsäureaminoäthylester-brom-
hydrat 409, 474.
 Toluylsäureaminoäthylester-
chlorhydrat 471.
 Tolyläthyldihydrotolutriazin 524.
 Tolylaldoximacetsäure 67, 313.
 Tolylaldoximacetsäures Natrium
80, 314.
 Tolylaldoximessigsäure 67, 313.
 Tolylaldoximessigsäures Natrium
80, 314.
 Tolyllalkohol 185, 191.
 Tolyldihydrotolutriazin 524.
 Tolyldihydrotolutriazinsulfonsäure
646.
 Tolyldimethylsulfonium 569.
 Tolyglyoxylsäure 334.
 Tolyguanidin-nitrat 491.
 Tolylharnstoff 69, 79, 99, 113, 668,
685, 687, 689.
 Tolylharnstoffe 87.
 Tolylheptantriol 211.
 Tolyhexantriol 211.

- Tolyhexyldihydrotolutriazin 524.
 Tolyhydroxylamin 39.
 Tolyhypnal 519.
 Tolymercaptan 783.
 Tolylmethyläthylcarbinol 191.
 Tolylnitrophenyldihydrotolutriazin 524, 525.
 Tolylnitrophenyliminodihydrotolutriazin 525.
 Tolyloxyphenyldihydrotolutriazin 525.
 Tolylpentantriol 211.
 Tolylsaccharin 718.
 Tolysemicarbazid 687, 696, 697.
 Tolysemicarbazide 87.
 Tolylsulfid 710.
 Tolylsulfonäthylalkohol 407, 410, 416.
 Tolylsulfonhydrozimtsaures Natrium 310, 416.
 Tolyltolyiminodihydrotolutriazin 525.
 Tolysal 519.
 Topographie des Geschmacks 25.
 Traubensäure 94.
 Traubensaures Ammonium 94.
 Traubensaures Kalium 35, 371.
 Traubenzucker 8, 221.
 Trehalose 231.
 Trehalose 233.
 Triacetin 35, 82, 407, 410, 423.
 Triacetonglykoheptit 397.
 Triacetonmannit 397.
 Triacetonsorbit 397.
 Triacetylgallussäureäther 407, 424.
 Triäthylamarin 665.
 Triäthylarsinsulfid 543.
 Triäthylbleioxydhydrat 760.
 Triäthylborat 417.
 Triäthylharnstoff 689.
 Triäthylisoamylammoniumhydroxyd 544.
 Triäthylmethylammoniumhydroxyd 35.
 Triäthylphenylammoniumbromid 542.
 Triäthylphenylammoniumhydroxyd 545.
 Triäthylphenylammoniumjodid 545.
 Triäthylplumbinoxydhydrat 36.
 Triäthylprotocetrarsäure 762.
 Triäthylselenhydroxyd 569.
 Triäthylselenhydroxyd-tartrat 34.
 Triäthylstibinsulfid 543.
 Triäthylsulfoniumjodid 569.
 Triamid der Dimethylpyrrolidcarbonylsäureester-diphensäure 308.
 Triaminobenzoësäure 35, 624.
 Triaminobenzol 476.
 Triaminotoluylbenzoësäure 360.
 Triamylose 232.
 Triazobenzolsulfonsäure 33, 390.
 Triazonaphthionsäure 33, 390.
 Triazooxalaminobenzoësäure 32.
 Tribenzoylgallussäure 468.
 Tribromacetylbenzoësäure 340.
 Tribromacetylsalicylsäure 407, 467.
 Tribromanhydroppyruvil 701.
 Tribromdianilinobrenztraubensäure 33, 760.
 Tribromphenolglykosid 251.
 Tribromphenolsalicylat 446.
 Tribromphenoxyacetamid 663.
 Tribrompropylen 132.
 Tributyrin 34, 82, 407, 410, 427.
 Tricarballylsäuretriäthylester 440.
 Tricarballylsäuretriisoamylester 440.
 Tricapronylamin 480.
 Trichloracetamid 659.
 Trichloracetophenon 755.
 Trichloracetylbenzoësäure 340.
 Trichloracrylphenoncarbonylsäure 340.
 Trichloräthylen 131.
 Trichloräthylenchlorid 31.
 Trichloräthylidenchlorid 132.
 Trichlorbenzoylbenzoësäure 349.
 Trichlorbromäthan 32, 127, 132.
 Trichlorcyclopentantrion 758.
 Trichlordiketopentamethylenoxy-carbonylsäure 372.

- Trichloressigsäure 44.
 Trichlorhydrochinon 36, 72, 268, 282.
 Trichlorisopropylalkohol 28, 134, 189.
 Trichlorisovaleriansäure 302.
 Trichlormethyläther 136, 395.
 Trichlormethylsulfonsaures Blei 31, 384.
 Trichlormethylsulfosaures Kalium 385.
 Trichlormethylsulfosaures Silber 30, 71, 77, 384.
 Trichlormilchsäurenitril 725.
 Trichlornitrophenol 38.
 Trichlorpentendiacetoxycarbonsäure 407, 466.
 Trichlorpentendioxy-carbonsäure 30, 66, 368, 371, 466.
 Trichlorpentendioxy-carbonsaures Ammonium 371.
 Trichlorphenolsalicylat 446.
 Trichlorpropylen 31, 131.
 Trichlorstrychnin 540.
 Trichlortriketopentamethylen 41, 298, 758.
 Triglycylglycin 638.
 Triglykolamidsäuretri amid 667.
 Trigonellin 542, 562.
 Trigujacolphosphit 417.
 Trihexylamin 36, 480.
 Trihydroxyheptadien 117.
 Trihydroxyheptanoxyd 209, 394.
 Trihydroxypentenoxyd 31.
 Triisoamylstibin 23, 33.
 Trijodimidazol 497.
 Trijodphenolsalicylat 447.
 Trijodtrimethylentriamin 33, 483.
 Triketohexan 755.
 Trimelissin 428.
 Trimesitinsäure 628.
 Trimethoxybenzoylbenzoësäure 355, 356.
 Trimethylaminalaun 31, 59, 471, 479, 760.
 Trimethylaminoanissäure 562.
 Trimethylaminobutyrobetain 560.
 Trimethylaminophenol 545.
 Trimethylaminosalicylsäure 543.
 Trimethylamylen 752.
 Trimethylanisbetain 543, 562.
 Trimethylbenzoylpropionsäure 337.
 Trimethylchinolin 10, 18, 35, 472, 506.
 Trimethyldiacetaminomethyl-acridiniummethylsulfat 552, 661.
 Trimethylenchlorid 128.
 Trimethylen glykol 79, 117, 194, 195.
 Trimethylenjodhydrin 133, 189.
 Trimethylglyoxalin-chlorhydrat 496.
 Trimethylharnstoff 689.
 Trimethylhexandiol 36, 197.
 Trimethylhexantriol 208.
 Trimethyl-methylrhamnosid 29, 246.
 Trimethylnaphthylammonium-jodid 545.
 Trimethylnitrophenylammonium-bromid 545.
 Trimethylpentandiolisobutyrat 34, 427.
 Trimethylphenmorpholiniumjodid 547.
 Trimethylphenylammonium-bromid 542, 544.
 Trimethylphenylammonium-hydroxyd 544.
 Trimethylphloroglucin 117, 269, 284.
 Trimethylphosphobenzbetain 567.
 Trimethylpiperazin 478.
 Trimethylpropiobetain 32, 560.
 Trimethylpyridindicarbonsäure 627.
 Trimethylsulfanilsäure 564.
 Trimethyltaurin 564.
 Trimethyltrimethylenglykol 85, 195, 196, 197.
 Trimethylxanthin 500.
 Trinitranilin 182.
 Trinitroamarin 119, 181, 496.

- Trinitrobenzoësäure 181.
 Trinitrobenzol 3, 40, 81, 148, 178.
 Trinitrohydrobenzamid 182, 489.
 Trinitrokresol 82, 148, 179.
 Trinitromethan 142.
 Trinitronaphthoësäure 181.
 Trinitronaphthol 180.
 Trinitroorcin 178, 180, 268, 750.
 Trinitrooxybenzoësäure 181.
 Trinitrophenol 82, 178, 298.
 Trinitrophenole 268.
 Trinitrophenylnatriumsuperoxyd 181.
 Trinitrophloroglucin 178, 180.
 Trinitropseudobutylxylol 178.
 Trinitroresorcin 28, 178, 180, 268; siehe auch Styphninsäure.
 Trinitrosalicylid 181.
 Trinitrothiophenol 181.
 Trinitrothymol 179.
 Trinitrotoluol 82, 148, 178.
 Trinitrotoluylbenzoësäure 351.
 Trinitroverbindungen 178.
 Trional 82, 405, 410, 415.
 Trioxybenzoylessigcarbonsäure-äthylesterlacton 451, 464.
 Trioxychinolin 68, 77, 122, 267, 285, 470, 505, 509.
 Trioxydiphenylsulfone 289.
 Trioxypyridine 289.
 Trioxyxanthonmethyläther 283.
 Tripeptide 636.
 Triphenylbenzylphosphonium-salze 567.
 Triphenylcarbinolsulfonsäure-äthylamid 706, 800.
 Triphenylcarbinolsulfonsäure-methylamid 706.
 Triphenylchinoxaliumhydroxyd 40.
 Triphenylcitrat 403.
 Triphenylguanidin 492.
 Triphenylisoharnstoff 490.
 Triphenyloxydihydrochinoxalin 554.
 Tripropylborat 417.
 Trisaccharide 232.
 Trisulfooxybenzoësäure 389.
 Trithiodibutolacton 752.
 Trithioglycerin 743.
 Trithiokohlensäurediäthylester 66, 405, 408, 409, 436, 740.
 Trithionsäure 57.
 Tropinbenzoyl ester 94.
 Tryptophan 68, 96, 122, 578, 585, 588, 589, 590, 606.
 Tryptophol 193.
 Tryptophylglycin 589, 636.
 Tubocurarin 541.
 Turanose 232.
 Turicin 95, 471, 542, 561.
 Turpethin 265.
 Turpethinsäure 265.
 Tussol 518.
 Tutin 266.
 Tyrosin 109, 384, 578, 581, 582, 583, 585, 604, 643.
 Tyrosinamid 674.
 Tyrosin-chlorhydrat 604.
 Tyrosinester 582.
 Tyrosin-sulfat 604.
 Tyrosinsulfonsäure 32, 605, 369, 643, 741.
 Tyrosinsulfonsaures Ammonium 33, 605.
 Tyrosinsulfonsaures Baryum 33, 68, 71, 91, 109, 588, 605, 643.
 Tyrosinsulfonsaures Calcium 33, 605.
 Tyrosol 270.
 Übermangansäure 57, 60.
 Umbelliferon 273, 401, 464.
 Uncinatsäure 766.
 Unterphosphorige Säure 44.
 Uramidbenzoësäureäthylester 452, 696.
 Uramidoisobuttersäure 688.
 Uramidokresol 277, 690.
 Uramidokresoläthyläther 69, 99, 686, 692.
 Uramidomaleinsaures Natrium 699.
 Uramidophenoxacetsaures Natrium 686.

Uramidophenoxyessigsäure 452, 691, 695.
Uramidophenoxyessigsäureäthylester 452, 695.
Uramidosalicylsäuremethylester 452, 696.
Uramidozimtsäure 306, 695.
Ureabromid 688.
Urechitin 266.
Urechitoxin 266.
Urethan 683, 822.
Urethane 65, 409, 440, 655, 683.
Urethanotolyloxamsäure 69, 92, 655, 668, 669, 685.
Urexin 531.
Urotropin-triborat 123.
Urson 188.
Usnarsäure 766.

Valdivin 266.
Valeriansaures Baryum 30.
Valeriansaures Eisen 31.
Valeriansaures Kalium 30.
Valeronitril 36, 723.
Validol 427.
Valin 29, 68, 96, 116, 576, 581, 589, 593, 594.
Valinamid 673.
Valyl 658.
Valylalanin 634.
Valylglycin 589, 634.
Valylvalin 634.
Vanillin 254, 268, 272.
Vanillinoxim 113, 275, 290, 294.
Vanillinsäure 369, 376.
Vanilloylcarbonsäure 335.
Vanilloylglycin 32, 671.
Vanilloylvanillin 449.
Veratrin 46, 535.
Veratrol 28, 101, 399.
Veratrylaldoxim 290, 294.
Veratrylaldoximessigsäures Natrium 314.
Veratrylgyoxylysäure 335.
Veratrylnorhydrodrastinin 479.
Veratrylpseudoaconin 539.
Verbenalin 261.

Verbindung aus Nitrobenzolsulfonamid 69, 707.
Verbindung $C_9H_{16}N_2$ 541.
Verbindung $C_9H_{16}O_5N_4$ 69, 241,
Verbindung $C_{10}H_{18}O$ 66.
Verbindung $C_{12}H_{24}$ 64, 66, 753.
Verbindung $C_{13}H_{28}O_3N_2$ -chlorid 30, 68, 471, 542, 564.
Verbindung $C_{13}H_{28}O_5N_2$ -chlorid 30, 68, 471, 542, 564.
Verbindung $C_{14}H_{24}ON_2$ 35.
Verbindung $C_{16}H_{24}O_4$ 218.
Verbindung $C_{16}H_{28}O_3N_2$ 541.
Verbindung $C_{22}H_{16}ON_3$ 557.
Verbindung $C_{22}H_{16}N_3Cl$ 557.
Verbindung $C_{22}H_{17}ON_3$ 557.
Verbindung $C_{26}H_{32}ON_3Cl \cdot 3 HBr$ 541.
Verbindung $C_{32}H_{24}O_3N_6$ 649.
Verbindung $C_{32}H_{26}O_3N_6$ 631.
Verbindung Sdp.₂₀ 170—175° 760.
Veronal 55, 701.
Vicianose 230.
Villosin 266.
Vincetoxin 65, 245, 266.
Vinyldiacetonamin 478.
Vitin 766.
Volemit 227.
Vorhof 11.

Wasserstoffsupersulfid 57.
Weinsäure 20, 45, 62, 94, 95, 370.
Weinsäureäthylester 66, 466.
Weinsäurealdehyd 202, 413, 439.
Weinsäurealdehydacetal 34, 199, 396.
Weinsäurealdehyddioxim 67, 203, 206, 292, 413, 439.
Weinsäuredimethylester 28, 66, 206, 405, 409, 413, 434, 439.
Weinsäurediphenylester 406, 439.
Weinsäureisoamylester 466.
Weinsäuremethylester 465.
Wismutäthylnitrat 23, 28, 760.
Wistarin 261.
Wolframsäure 57, 60, 74.
Wrightin 535.

- Xanthinbasen** 470.
Xanthogensäure 33, 406, 469.
Xanthogensäureäthylester 6, 28, 66, 70, 403, 405, 408, 409, 434, 436, 740.
Xanthorhamnin 256.
Xanthoxylin 766.
Xylamin 32, 67, 97, 108, 241.
Xylenolmethylätherphthaloylsäure 328.
Xylenolmethylätherphthaloylsaures Natrium 30, 328.
Xylenolsalicylate 447.
Xylohydrochinonbenzeinsalze 573.
Xylolalkohole 228.
Xyloglykol 204, 205, siehe 228.
Xylophthaloylsäuren 87, 320, 322.
Xylophthaloylsaures Natrium 29, 83.
Xylose 211, 215.
Xylosebenzoate 406, 442.
Xylosetetraacetat 97, 407, 410, 424.
Xyloylbenzoësaures Natrium 29, 83.
Xylylenpiperidiniumhydroxyd 546.
Xylylglyoxylsäure 334, 335.
- Zäpfchen** 11.
Zentralnervensystem 16.
Zentralorgan 14.
Zeorsäure 766.
- Zimphen** 382.
Zimtaldehyd 6, 66, 753, 754.
Zimtsäureäthylester 443.
Zimtsaures Natrium 30, 65, 300, 306.
Zink 23.
Zinkbromid 57.
Zinkchlorid 58.
Zinkchlorid-kaliumchlorid 58.
Zinkisovalerianat 299, 302.
Zinklactat 35, 299, 369.
Zinksulfat 60.
Zinndiäthoxyd 760.
Zirkonisovalerianat 299, 302.
Zuckerarten 65.
Zuckerarten, Abbau 9.
Zuckerarten, Acetamidverbindungen 240.
Zuckerarten, Ammoniakderivate 242.
Zuckerarten, basische 65, 240.
Zuckerarten, höhere 230.
Zuckersynthese 8, 9.
Zungenbändchen 11.
Zungenbalgdrüsen 11.
Zungenbinde 11.
Zungennerven 12.
Zungenränder 11.
Zungenrücken 11.
Zungenspitze 11.
Zungentonsille 11.
Zungenwurzel 11.
Zymphen 382.



